www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

JAARGANG 24, 1962, no. 8 blz. 229-260 Verschenen 15 januari 1963

Philips Technisch Tijdschrift

BEHANDELEND TECHNISCHE VRAAGSTUKKEN
SAMENHANGENDE MET DE PRODUKTEN, WERKWIJZEN EN ONDERZOEKINGEN
VAN DE N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN

DE LEGEER-DIFFUSIETECHNIEK BIJ DE VERVAARDIGING VAN HOOGFREQUENTIETRANSISTORS

door P. J. W. JOCHEMS *).

621.382.333

De hoogste frequentie waarbij een transistor nog redelijk kan versterken, hangt o.a. af van zijn afmetingen: hoe hoger de frequentie, des te kleiner moet hij zijn. Bij frequenties van 100 MHz werkt men reeds met afmetingen van enige tientallen microns, en wat de basisdikte betreft zelfs met microns. Voor de massafabricage van zulke transistors zijn eenvoud en betrouwbaarheid der produktiemethodes voorwaarden voor succes. De legeer-diffusietechniek, die door Philips reeds enkele jaren voor de fabricage van hoogfrequentietransistors wordt toegepast, voldoet in hoge mate aan deze eisen.

In het kader van de microminiaturisatie is deze techniek op experimentele schaal ook toegepast bij de vervaardiging van een vrijwel complete drietrapsversterker in één germaniumkristal.

De uitvinding van de transistor in 1948 in de Bell Laboratoria [1]) is het begin geweest van een stormachtige ontwikkeling van deze elektronische elementen. De eerste transistors waren zg. puntcontacttransistors. Op een kristalplaatje van germanium werden twee draden gezet op korte onderlinge afstand, b.v. 50 μm (*fig. 1*). De ene draad

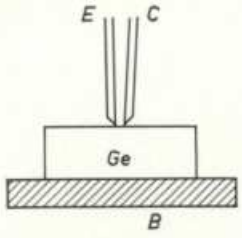


Fig. 1. Schematische voorstelling van een puntcontacttransistor. *Ge* germaniumkristal. *E* emissor, *C* collector, *B* basiscontact.

werkte als emissor, de andere als collector. Het kristal noemde men de basis. Op grond van het inzicht dat is verkregen bij pogingen de werking van de puntcontacttransistor te verklaren (iets wat nog steeds niet geheel bevredigend is gelukt), is door Shockley — eveneens in de Bell Laboratoria — in 1948 de theorie van de *P-N*-overgang opgesteld. Daarbij beschreef hij tegelijkertijd de structuur en de eigenschappen van de lagentransistor [2]). De transistors die naar aanleiding van deze theoretische overwegingen zijn vervaardigd, bleken de voorspelde eigenschappen inderdaad te bezitten. Dat de theorie van de lagentransistor zo goed bekend is [3]), is een groot voordeel, want hierdoor kan men overzien welke wegen openstaan om een transistor de eigenschappen te geven die voor een bepaalde toepassing wenselijk zijn.

Vrijwel alle transistors die tegenwoordig worden gefabriceerd, zijn lagentransistors. Ze bestaan uit een blokje, schijfje of staafje eenkristallig materiaal, meestal van germanium of silicium, dat de nodige *P*- en *N*-gebieden bevat. Voor de diverse taken die ze in radio- en televisietoestellen, schakelcircuits, rekenmachines, enz. te vervullen krijgen, moeten ze aan uiteenlopende eisen voldoen, o.a. wat betreft het frequentiegebied en het te leveren vermogen. Dit uit zich in de verlangde afmetingen en materiaal-

*) Philips' Natuurkundig Laboratorium, Eindhoven.

[1]) J. Bardeen en W. H. Brattain, The transistor, a semiconductor triode, Phys. Rev. **74**, 230-231, 1948.

[2]) W. Shockley, The theory of *P-N*-junctions in semi-conductors and *P-N*-junction transistors, Bell Syst. tech. J. **28**, 435-489, 1949.

[3]) Zie b.v. F. H. Stieltjes en L. J. Tummers, Eenvoudige theorie van de lagentransistor, Philips techn. T. **17**, 201-214, 1955. De invloed van de frequentie is in dat artikel niet behandeld.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

hoedanigheden — vooral de soortelijke weerstand — van de verschillende *P*- en *N*-gebieden, en ook in de montage van het transistorkristal. Zo is het kenmerk van transistors voor grote vermogens steeds een montage die gericht is op een zo goed mogelijk warmtecontact met de omgeving.

Veel werk is besteed aan het vinden en ontwikkelen van methodes om naar wens *P-N*-overgangen te maken in eenkristallig materiaal, en daarbij de materiaalhoedanigheden en de geometrie van de *P*- en *N*-gebieden te beheersen. In dit artikel bespreken we eerst enige der methodes die men hiervoor kan gebruiken. Deze methodes zijn aanvankelijk ontwikkeld voor het maken van transistors die tot frequenties beneden 10 MHz werden gebruikt. Om ook bij hogere frequenties goede resultaten te bereiken, heeft men allerlei verfijningen moeten aanbrengen. We zullen in dit artikel ingaan op zo'n verfijnde techniek, nl. een vorm van de zg. „legeer-diffusietechniek". De bedoelde vorm, die ontwikkeld is in Philips' Natuurkundig Laboratorium, wordt reeds enkele jaren toegepast voor de massafabricage van verschillende transistortypen voor een gebied van frequenties tot 200 MHz. Om straks te noemen redenen hebben we deze typen „transistors met uitgestoten basis" genoemd, maar allengs heeft zich de naam p.o.b.-transistor ingeburgerd, waarbij de letters p.o.b. afkomstig zijn van het Engelse „pushed-out base".

De legeer-diffusietechniek leent zich ook voor de vervaardiging van zg. kristalschakelingen in het kader van de microminiaturisatie. Als voorbeeld wordt een experimentele uitvoering van een drietrapsversterker beschreven.

Methodes om *P-N*-overgangen en transistors te maken [4])

Toevoeging van verontreinigingen tijdens optrekken uit de smelt

Bij de eerste methodes om *P-N*-overgangen te maken, liet men deze ontstaan gedurende het optrekken van een monokristal. Bij één dezer methodes gaat men uit van een smelt van germanium of silicium waarin b.v. alleen donors (Sb, As of P) zijn opgelost. Een hieruit opgetrokken kristal is natuurlijk van type *N*. Op zeker moment voegt men zoveel acceptormateriaal (Ga, In of B) aan de smelt toe dat de acceptorconcentratie in het kristal groter wordt dan de donorconcentratie; het kristal groeit dan verder als *P*-kristal.

Om volgens deze methode transistors te maken, laat men het nu ontstaande *P*-kristal groeien over de korte afstand die nodig is om een basis van de gewenste dikte te krijgen. Vervolgens voegt men zoveel donormateriaal aan de smelt toe dat het kristal weer verder groeit als *N*-kristal. Uit het opgetrokken kristal kunnen vele transistors gezaagd worden (*fig. 2*). Deze „opgetrokken" transistors moeten nog worden voorzien van contactdraden aan emissor, basis en collector. Het maken van een contact aan de zeer dunne basislaag (b.v. 40 μm) is vrij moeilijk, o.a. doordat de nabij gelegen *P-N*-overgangen gemakkelijk beschadigd worden.

Een grote vooruitgang voor de transistorfabricage werd geboekt toen men methodes ontwikkelde om *P-N*-overgangen achteraf aan te brengen, d.w.z. niet gedurende de groei van het kristal. Men maakt dan transistors door eerst een groot homogeen kristal in stukjes van geschikte afmetingen te zagen, en vervolgens de gewenste *P-N*-overgangen aan te brengen.

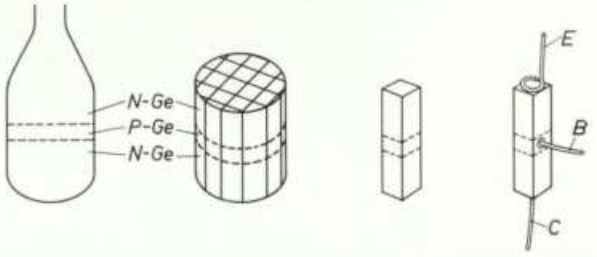


Fig. 2. Schematische voorstelling van de fabricage van „opgetrokken" transistors. In een groot monokristal zijn gedurende het optrekken uit de smelt een *P-N*- en een *N-P*-overgang aangebracht (links). Uit de moot van dit kristal die de overgangen bevat, kunnen vele transistors gezaagd worden. Hieraan moeten contacten *E*, *B*, *C* worden gemaakt. Het contact *B* aan de dunne basis levert hierbij moeilijkheden op (geheel rechts).

De legeermethode

Een methode om achteraf *P-N*-overgangen in een germaniumkristal aan te brengen, is de op grote schaal toegepaste legeermethode. Men kan zowel van *P*- als van *N*-germanium uitgaan. In het geval van *N*-germanium wordt hierop een stukje van een acceptor-materiaal — veelal indium — gelegd. Het geheel wordt op 5 à 600 °C gebracht. Het indium (smeltpunt ca. 150 °C) is dan vloeibaar, maar het germanium (smeltpunt ca. 950 °C) is nog vast. In het gesmolten indium lost germanium op; de indiumdruppel dringt derhalve het germaniumkristal binnen (zie de arcering in *fig. 3*). De hoeveelheid germanium die oplost, is natuurlijk evenredig met de aanwezige hoeveelheid indium en met de oplosbaarheid van germanium in vloeibaar indium. Deze oplosbaarheid, die toeneemt met de temperatuur,

[4]) Voor een uitvoeriger overzicht, met literatuuropgaven, zie men het artikel van W. C. Dunlap, Methods of preparing *P-N*-junctions, in: L. P. Hunter, Handbook of semiconductor electronics, tweede druk, hfdst. 7, McGraw-Hill, New York 1962.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

kan men in het fazendiagram Ge-In aflezen. Als het indium verzadigd is met germanium, dringt de indiumdruppel niet verder door. Door verschillende maatregelen — o.a. door ervoor te zorgen dat het door het indium bevochte oppervlak van het germaniumkristal samenvalt met een (111)-vlak — kan men bewerkstelligen dat het indium met een vlak front in het germanium dringt (fig. 3). De grootte van het bevochte oppervlak kan geregeld worden met behulp van een mal. Door de keuze van deze grootte, van de hoeveelheid indium en van de

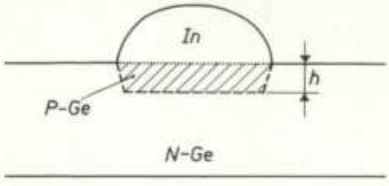


Fig. 3. *P-N*-overgang in *N*-germanium die is aangebracht volgens de legeermethode met het acceptorelement indium (In). In deze en analoge figuren stelt een streeplijn een *P-N*-overgang voor; een stippellijn betekent een normaal geleidend contact.

temperatuur heeft men de indringdiepte (*h* in fig. 3) in de hand. Koelt het geheel weer af, dan daalt de oplosbaarheid van germanium in indium, en het germanium kristalliseert weer uit. Het zet zich af tegen het nog niet opgeloste germanium, zodat het gat dat in het monokristal is ontstaan, weer dichtgroeit. In het afgezette germanium blijft echter enig indium achter. Dit is weliswaar zeer weinig, nl. in de orde van 10^{-4} at.-% [5]), maar toch is de indiumconcentratie in het opnieuw gevormde deel van het germaniumkristal groot genoeg om dit deel tot een goed geleidend *P*-gebied te maken: er is dus een *P-N*-overgang ontstaan.

Door aan beide zijden van het germaniumplaatje indium aan te brengen, krijgt men een transistor (*fig. 4*). De basis wordt gevormd door het oorspronkelijke *N*-germanium tussen de twee *P*-gebieden. De dikte van de basis heeft men in de hand door keuze van de indringdiepten van het indium en van de dikte van het germaniumplaatje. Meestal maakt

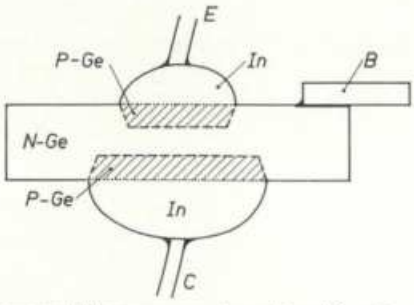


Fig. 4. Samenstelling van een transistor die volgens de legeermethode is vervaardigd (legeringstransistor).

[5]) Grafieken over de oplosbaarheid van verschillende metalen in vast germanium en in vast silicium treft men aan in: F. A. Trumbore, Bell Syst. tech. J. **39**, 205-233, 1960.

men het collectorgebied wat uitgebreider dan het emissorgebied, om te voorkomen dat een deel van de door de emissor geïnjecteerde minderheidsladingdragers op het kristaloppervlak tegenover de emissor terechtkomt en daar recombineert. Zulke minderheidsladingdragers zouden voor de transistorwerking verloren gaan.

Een groot voordeel van de legeermethode is dat het aanbrengen van de contactdraden geen moeilijkheden oplevert. De contacten aan het emissor- en het collectorgebied, nl. de indiumbolletjes die blijven uitsteken, ontstaan immers vanzelf. Men kan hier gemakkelijk draden aan solderen, en het basiscontact kan zonder moeite elders op het kristal worden aangebracht. De legeermethode wordt toegepast bij vele door Philips gefabriceerde transistortypen.

De diffusiemethode

Een tweede methode om achteraf een *P-N*-overgang in een kristal aan te brengen, berust op diffusie van acceptors in een *N*-kristal of van donors in een *P*-kristal. In germanium diffunderen donors in het algemeen veel sneller dan acceptors, in silicium is het juist omgekeerd. Bij germanium gaat men dan ook meestal uit van *P*-germanium waarin men donors naar binnen laat diffunderen. Als voorbeeld toont *fig. 5* hoe het donorelement antimonium binnendringt in *P*-germanium dat op 780 °C wordt gehouden, terwijl het zich bevindt in antimoniumdamp die in evenwicht is met antimonium van 600 °C. De *P-N*-overgang ontstaat op de plaats waar donor- en acceptorconcentratie aan elkaar gelijk zijn. Bij de in het voorbeeld gegeven getalwaarden ontstaat in een kwartier een *N*-laag ter dikte van 5,5 μm.

Diffusie is een langzaam verlopend proces, dat men door keuze van temperatuur en duur uitstekend kan beheersen. De diffusiemethode is dan ook bij uitstek geschikt om reproduceerbare dunne lagen van voorgeschreven dikte te maken. Kenmerkend voor zo'n laag is dat de concentratie vanaf de rand geleidelijk afneemt.

Transistors voor hoge frequenties

Hoe hoger de frequentie waarbij een transistor nog redelijk moet versterken, des te kleiner zijn de waarden die men nog kan accepteren voor de verschillende capaciteiten (nl. de diffusiecapaciteit en de capaciteiten van de collector- en de emissorbarrière [6]). Kleine capaciteiten krijgt men o.a. door de

[6]) De factoren die het frequentiegebied begrenzen, komen ter sprake in een artikel van L. J. Tummers over het gedrag van transistors bij opvoering van de frequentie, dat binnenkort in dit tijdschrift zal verschijnen.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

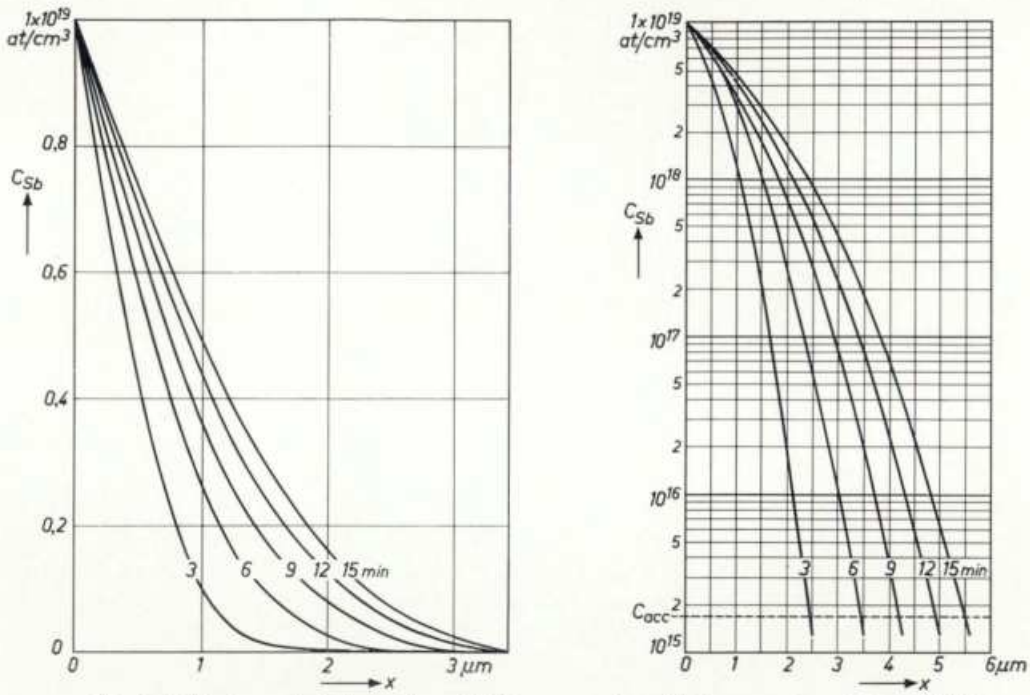


Fig. 5. Diffusie van het donorelement Sb in germanium. Het germanium, dat op 780 °C wordt gehouden, bevindt zich in Sb-damp die in evenwicht is met Sb van 600 °C. Onder deze omstandigheden heeft de Sb-concentratie aan de rand vrijwel de maximale waarde die bij 780 °C in germanium kan voorkomen (ca. 10^{19} Sb-atomen per cm³). Uitgezet is de Sb-concentratie C_{sb} — links op lineaire, rechts op logaritmische schaal — als functie van de diepte x in het germanium als dit 3, 6, 9, 12 of 15 min aan de Sb-damp is blootgesteld geweest. Men ziet rechts dat, bij een acceptor-concentratie C_{acc} van $1{,}7\times10^{15}$ atomen (b.v. In) per cm³ — wat overeenkomt met een soortelijke weerstand van 2 ohm cm —, de N-laag na 15 min 5,5 µm dik is.

afmetingen te reduceren. Transistors voor hoge frequenties zijn dan ook gekenmerkt door zeer geringe afmetingen; b.v. mag de basis van een transistor die bij 100 MHz nog redelijk moet kunnen versterken, slechts enkele microns dik zijn. Daar de basisstroom in dwarsrichting door de basis vloeit, spreekt het vanzelf dat een dunne basis ongunstig is voor het verkrijgen van de kleine basisweerstand die men voor een hoogfrequentietransistor verlangt.

De bovenbeschreven legeringstransistors kan men niet goed vervaardigen voor frequenties boven ca. 10 MHz. Het wordt uiterst moeilijk de indringdiepten van emissor- en collectorgebied (zie fig. 4) zodanig in de hand te houden dat men een basisgebied overhoudt met een reproduceerbare dikte van enkele microns. Onnauwkeurigheden in de dikte van het kristalplaatje en in de twee indringdiepten vindt men in de basisdikte terug. Ongunstig is nog dat de indringdiepten groot zouden zijn ten opzichte van de basisdikte, want de kristalplaatjes mogen, om hanteerbaar te blijven, niet dunner zijn dan ca. 50 µm.

Maar zelfs al was deze moeilijkheid overwonnen, dan zou nog het doel niet bereikt kunnen worden. Bij een legeringstransistor is namelijk altijd de soortelijke weerstand ϱ_B van het basismateriaal groot ten opzichte van die van het collectormateriaal. Dit heeft tot gevolg dat men, om een hoogfrequentietransistor te krijgen, aan ϱ_B tegenstrijdige eisen moet stellen; zekere voorwaarden zijn slechts vervuld als ϱ_B groot is, andere slechts als ϱ_B klein is. Men moet derhalve een compromis sluiten, maar ook bij het gunstigste compromis komt de grens van het bruikbare frequentiegebied niet boven ca. 10 MHz.

Men raakt uit de impasse door de soortelijke weerstand van het collectormateriaal veel groter te maken dan die van de basis. We zullen laten zien dat dit mogelijk is als men het basisgebied laat ontstaan door diffusie.

Is de soortelijke weerstand ϱ_C van het collectormateriaal veel kleiner dan ϱ_B, dan strekt zich de collectorbarrière vrijwel uitsluitend uit in het basismateriaal. De dikte van de barrière is evenredig met de wortel uit de spanning hierover. Daar de basis erg dun is, bestaat het gevaar dat de collectorbarrière reeds bij betrekkelijk lage spanning door de basis heendringt en dus de emissorbarrière raakt (zg. punch-through). Om dit gevaar te vermijden, en ook om de basisweerstand gering te houden, moet men ϱ_B klein maken. Echter, hoe kleiner ϱ_B, des te kleiner wordt de doorslagspanning van de barrière en des te groter de capaciteit ervan, zodat men van de regen in de drup komt [7]).

[7]) Deze kwesties worden in het in noot [6]) aangekondigde artikel nader toegelicht. Zie ook het artikel van B. N. Slade, Device design considerations, in het in noot [4]) genoemde boek van L. P. Hunter, hfdst. 10, waar een getallenvoorbeeld wordt behandeld.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Heeft men daarentegen een collector met een soortelijke weerstand die veel groter is dan ϱ_B, dan strekt de collectorbarrière zich vrijwel uitsluitend uit in de collector. Men kan nu ϱ_C zo groot kiezen als nodig is om de doorslagspanning van de collectorbarrière groot genoeg, en de capaciteit ervan klein genoeg te maken. ϱ_B kan men dan zonder bezwaar klein genoeg maken om een aanvaardbare basisweerstand te krijgen.

Diffunderen en legeren in gescheiden stappen

Men kan als volgt te werk gaan. In een kristalplaatje van *P*-germanium met de voor het collectormateriaal verlangde soortelijke weerstand laat men donors diffunderen (Sb of As), waardoor een oppervlaklaag van *N*-germanium wordt gevormd (*fig. 6a*). Waar het collectorcontact moet komen, etst men de *N*-laag weg (fig. 6*b*). Vervolgens worden aan de andere zijde van het kristal het emissorgebied en het basiscontact aangebracht door legering (fig. 6*c*). Hiervoor kan men twee indiumbolletjes gebruiken, waarvan het ene gallium in vaste oplossing bevat, en het andere antimonium (of arseen). Het legeren geschiedt op de bij de legeringstransistor besproken manier. Het germanium dat zich bij afkoelen weer onder de bolletjes afzet, bevat niet alleen indium, maar onder de ene bol ook gallium en onder de andere ook antimonium. Gallium is, evenals indium, een acceptor, maar vast germanium kan ca. 100× zoveel gallium als indium bevatte. Daardoor ontstaat onder de bol met gallium een zeer sterk gedoopt *P*-gebied, dat als emissorgebied dienst kan doen [8]). Onder de bol met antimonium wordt de acceptor indium door de donor antimonium overheerst; er ontstaat daar een *N*-gebied, dat een goed geleidend contact met de *N*-laag garandeert.

Om de capaciteit van de collectorbarrière klein te houden, wordt de *N*-laag zoveel mogelijk weggeëtst. Er ontstaat een kristal waarop zich een eilandje bevindt dat een emissor- en een basisbol draagt (fig. 6*d* en *e*). Op de bollen worden aansluitdraden gesoldeerd.

Wat de afmetingen betreft, blijkt dat men met een basis die dunner is dan 3 μm en een collector- en een emissorbarrière waarvan de oppervlakten kleiner zijn dan resp. 0,05 en 0,02 mm² een transistor kan verkrijgen die bij 100 MHz nog goed versterkt. Als emissor- en basisbol even groot zijn, is met de in fig. 6e bijgeschreven maten aan deze verlangens voldaan. Hoogfrequentietransistors die op de geschetste manier zijn vervaardigd, noemt men „transistors met diffusiebasis" (diffused base transistors).

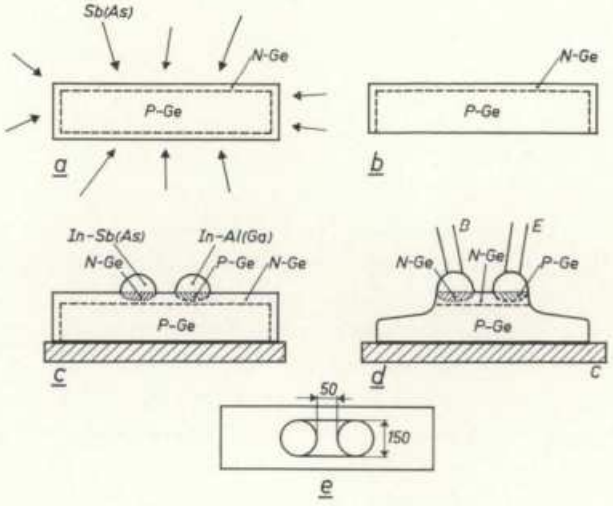


Fig. 6. Vervaardiging van een hoogfrequentietransistor door diffusie en legering in gescheiden stappen. Door diffusie van een donor (Sb of As) in een germaniumkristal van type *P* ontstaat aan het oppervlak een *N*-laag (*a*). Na afetsen van de *N*-laag aan de onderzijde (*b*) worden aan de bovenzijde het emissorgebied (tevens emissorcontact) en het basiscontact gelegeerd, terwijl aan de onderzijde een collectorcontactplaat (b.v. van nikkel) wordt gesoldeerd (*c*). Daarna worden aansluitdraden *B*, *E* en bij *C* aangebracht en wordt de *N*-laag overal waar hij gemist kan worden weggeëtst, zodat een eilandje ontstaat dat het actieve transistorgedeelte bevat (*d* en *e*). De maten in het bovenaanzicht (*e*) zijn in μm; ze gelden voor een transistor voor 100 MHz.

Het bij de legeringstransistors genoemde technologische bezwaar dat men het legeringsproces bijzonder goed moet beheersen om reproduceerbaar een basis van de verlangde geringe dikte te maken, is ook hier nog aanwezig, zij het in veel geringere mate. Men houdt hier slechts één belangrijke oorzaak van onzekerheid in de basisdikte over, namelijk de indringdiepte van het legeerfront; de ingediffundeerde *N*-laag kan men nauwkeurig de voorgeschreven dikte geven. Uit een doorsnede op schaal over het emissorgebied (*fig. 7*) blijkt dat men aan het legeerfront niet alleen uiterst zware eisen moet stellen wat betreft de indringdiepte, maar ook wat betreft vlakheid en evenwijdigheid met de onderliggende *P*-*N*-overgang. Hier liggen nog steeds belangrijke oorzaken van uitval bij massafabricage.

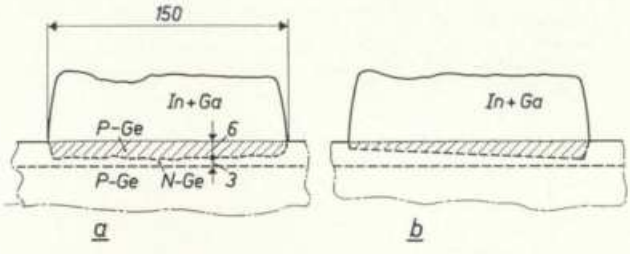


Fig. 7. Doorsnede op schaal van het emissorgebied van een transistor volgens fig. 6, waaruit blijkt dat men hoge eisen moet stellen aan de vlakheid van het legeerfront (*a*) en aan de oriëntatie van dit front — een (111)-vlak — ten opzichte van het kristaloppervlak (*b*).

[8]) F. H. Stieltjes en L. J. Tummers, De transistor bij grote stroomdichtheden, Philips techn. T. **18**, 20-27, 1956, speciaal blz. 26 en 27.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Mesatransistors

Voor een groot deel ontstaan de genoemde moeilijkheden doordat de diepte van inlegeren enige keren zo groot is als de basisdikte die moet blijven staan. Bij de normale methodes van legeren is dit onvermijdelijk. Men moet namelijk de legeertemperatuur aanzienlijk boven het smeltpunt van indium kiezen om zekerheid te hebben dat het germanium goed door het indium wordt bevocht. Bij deze betrekkelijk hoge temperatuur lost er echter zoveel germanium in het indium op dat men aan een aanzienlijke indringdiepte gebonden is. Er bestaat een techniek waarbij men de te legeren materialen aanbrengt door opdampen. Voor de emissor gebruikt men dan aluminium en voor het basiscontact goud met wat antimonium. Men kan op deze manier zulke geringe hoeveelheden aanbrengen dat de diepte van inlegeren veel kleiner wordt dan de resterende basisdikte. De fluctuaties in het legeerfront worden nu eveneens kleiner; ze zijn dan niet meer gevaarlijk. De aldus gefabriceerde transistors noemt men mesatransistors [9]). De aansluitdraden voor emissor en basis worden op de dunne gelegeerde laagjes aangebracht volgens een speciale techniek: de warmdruklasmethode (thermocompression bonding).

De p.o.b.-transistor

Het is gelukt deze moeilijkheden te omzeilen met behulp van de zg. legeer-diffusietechniek, die bij de fabricage van de p.o.b.-transistor wordt toegepast [10]). Bij deze transistor ontstaat de gehele transistorstructuur in één proces, waarbij zich tevens contactplaatsen voor een gemakkelijke bevestiging van de aansluitdraden vormen. Het proces leent zich bij uitstek voor massaproduktie: jaarlijks worden tegenwoordig vele miljoenen p.o.b.-transistors vervaardigd voor frequenties tot 200 MHz. We zullen hier alleen het principe van de fabricage beschrijven.

Evenals bij de boven beschreven transistors met diffusiebasis en mesatransistors, gaat men uit van germaniumkristalplaatjes van type *P* met de voor het collectorgebied verlangde soortelijke weerstand van 1 à 2 ohm cm. Op zo'n plaatje worden twee loodbolletjes (diameter 150 μm) geplaatst op ca. 50 μm van elkaar. Beide bolletjes bevatten de donor antimonium, één ervan bovendien de acceptor aluminium. Het legeer-diffusieproces vindt plaats bij 780 °C. We krijgen de toestand van *fig. 8*. In beide bollen zijn antimonium en germanium opgelost, en in één ervan bovendien aluminium. Antimonium diffundeert bij 780 °C vrij snel in vast germanium, terwijl aluminium dit niet noemenswaard doet. De donor antimonium diffundeert derhalve het vaste *P*-germanium binnen en verandert dit in *N*-germanium. De temperatuur van 780 °C wordt zo lang gehandhaafd als nodig is om de *N*-laag onder de loodbollen de voor de basis verlangde dikte van 3 μm te geven. In die tijd ontstaat ook overal aan het germaniumoppervlak een *N*-laag. Dit komt doordat er antimonium uit het gesmolten lood verdampt en via de dampfaze het germanium binnendringt (fig. 8).

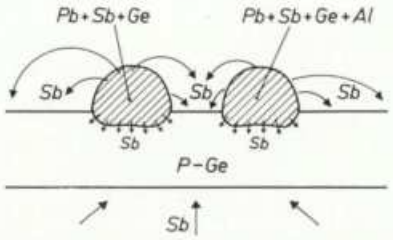


Fig. 8. Toestand bij een p.o.b.-transistor onmiddellijk na het bereiken van de temperatuur van 780 °C waarbij het legeer-diffusieproces plaatsvindt. De loodbolletjes zijn gesmolten en hebben, doordat er germanium in is opgelost, in het vaste germanium gaten gemaakt. De temperatuur van 780 °C moet enige tijd worden gehandhaafd opdat het Sb tijd heeft in het germanium te diffunderen. Dit geschiedt zowel via de contactvlakken tussen vloeibaar lood en vast germanium, als via de dampfaze.

Bij afkoeling groeien de holten die het lood in het germaniumkristal heeft gemaakt, weer dicht. Het germanium dat zich afzet, bevat antimonium en, onder de bol met aluminium, tevens aluminium. De oplosbaarheid van de acceptor aluminium in vast germanium is zoveel groter dan die van de donor antimonium, dat zich onder de laatstgenoemde bol germanium afzet van type *P*, met de kleine soortelijke weerstand die voor de emissor verlangd wordt. Onder het loodbolletje met aluminium ontstaat dus de emissor, terwijl onder het andere loodbolletje een *N*-gebied ontstaat, dat een goed, niet-gelijkrichtend contact met de door diffusie gevormde basislaag garandeert (*fig. 9*).

---

[9]) Deze naam is afkomstig van de in fig. 6*d* en *e* afgebeelde vorm: het eilandje dat bij het etsen blijft staan, doet denken aan een tafel („mesa" is het Spaanse woord voor „tafel"). De naamgeving is niet erg gelukkig: transistors met diffusiebasis, mesatransistors en ook de straks te bespreken p.o.b.-transistors hebben alle drie een basis die door diffusie is ontstaan, en bij alle drie is het actieve transistorgebied tot een „tafel" als in fig. 6*d* en *e* beperkt.

[10]) P. J. W. Jochems, O. W. Memelink en L. J. Tummers, Construction and electrical properties of a germanium alloy-diffused transistor, Proc. I.R.E. **46**, 1161-1165, 1958. Soortgelijke onderzoekingen zijn verricht door J. R. A. Beale, Proc. Phys. Soc. (Londen) **B70**, 1087-1089, 1957. Het legeer-diffusieproces is reeds eerder toegepast door J. J. A. Ploos van Amstel van ons laboratorium om legeringstransistors van een driftveld te voorzien, en door R. L. Longini om een zg. „hook-collector" te maken (Brits octrooi no. 754404).

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Het gebruik van een goed gekozen „drager" — het lood — is hier noodzakelijk. De temperatuur waarbij het legeer-diffusieproces plaatsvindt, wordt zo gekozen dat de diffusiesnelheid van het antimonium groot genoeg is om de basislaag in enkele minuten te vormen. Bij deze temperatuur moet de oplosbaarheid van germanium in de drager de goede waarde hebben om een redelijke indringdiepte te krijgen. Lood voldoet aan deze eisen heel goed.

Bij de legeer-diffusiestap ontstaan tegelijkertijd zowel de nodige *P*-*N*-overgangen als de contacten van basis en emissor. Daar de basislaag als het ware uit de beide loodbolletjes wordt gestoten (vandaar de reeds vermelde naam „pushed-out base transistor"),

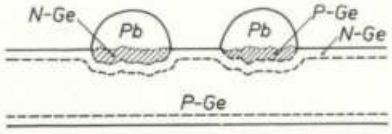


Fig. 9. De toestand na de legeer-diffusiestap. De transistorstructuur is automatisch ontstaan. De oppervlaklaag van het germanium, dat oorspronkelijk geheel van type *P* was, is van type *N* geworden door de diffusie van de uit de loodbolletjes verdampte donor Sb. Deze gediffundeerde *N*-laag zet zich voort onder de twee gebieden die vloeibaar zijn geweest, en vormt de basis. Van de genoemde twee gebieden is het rechtse gestold als *P*-germanium (de acceptor Al overheerst hier de donor Sb) en vormt de emissor. Het linkse is gestold als *N*-germanium en levert een goedgeleidend contact met de basis. De schets is niet op schaal; de dikte van de gediffundeerde *N*-laag is sterk overdreven (vgl. fig. 7).

zijn noch de diepte van inlegeren, noch de vlakheid of de oriëntatie van het legeerfront van veel belang, en de dikte van de basis heeft men nauwkeurig in de hand. De moeilijkheden die zich voordeden bij diffunderen en legeren in afzonderlijke stappen, zijn hiermee in één slag overwonnen. *Fig. 10* is een microfoto van een p.o.b.-transistor; in *fig. 11* ziet men deze transistor gemonteerd op een voet, en *fig. 12* toont een ingekapselde transistor, gereed voor gebruik.

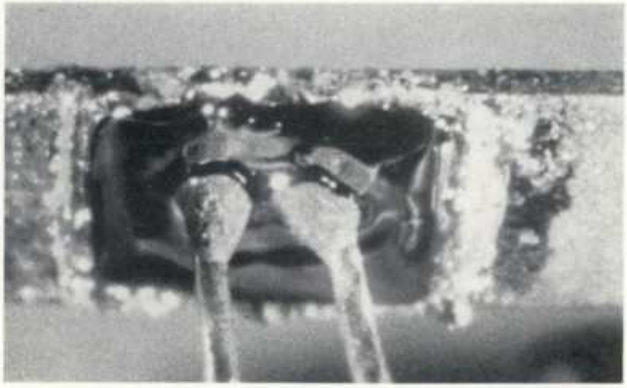


Fig. 10. Microfoto van een p.o.b.-transistor voor 100 MHz. Vergroting 62×.

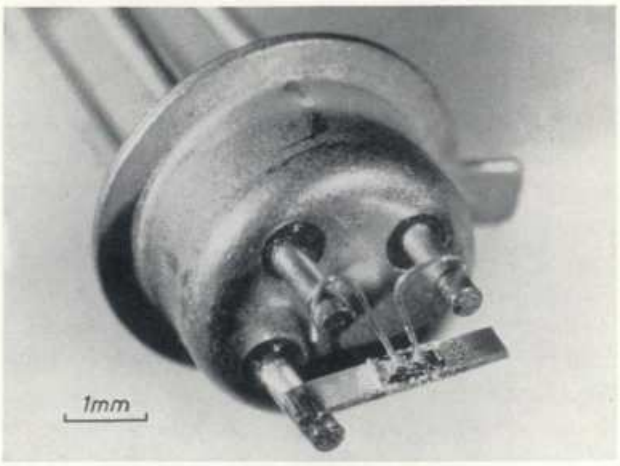


Fig. 11. Een p.o.b.-transistor gemonteerd op een voet.

Een verfijning bij het legeer-diffusieprocédé is de toepassing van „voordiffusie". Deze houdt in dat men — evenals bij het diffunderen en legeren in afzonderlijke stappen — het *P*-germanium eerst voorziet van een oppervlaklaag van *N*-germanium door het *P*-germanium te verhitten in antimoniumdamp. Pas daarna volgt de legeer-diffusiestap. Hierbij dringt het lood door de reeds aangebrachte *N*-laag heen, zodat de dikte van de basislaag onder de bollen niet wordt beïnvloed door de voordiffusie. Tussen de bollen in krijgt men een dikkere, en daardoor beter geleidende *N*-laag. Het gevolg is een vermindering van de basisweerstand, en daardoor een verbetering van de eigenschappen bij hoge frequenties.

Fig. 12. De transistor van fig. 11, gereed voor gebruik.

Voorbeeld van een kristalschakeling (microminiaturisatie)

Er bestaat in de elektronentechniek een streven naar verkleining van onderdelen en complete schakelingen en naar een vergroting van de betrouwbaarheid door beperking van het aantal soldeerverbindingen. De komst van kristaldiodes en transistors heeft een krachtige stoot gegeven tot deze „microminiaturisatie". Niet alleen zijn kristaldiodes en transistors zelf klein, maar er wordt bovendien weinig warmte in ontwikkeld doordat

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

gloeidraden ontbreken. Warmteontwikkeling is een van de grote hinderpalen bij verkleining van elektronische apparaten [11]).

Een van de mogelijkheden tot verkleining wordt geboden door zg. kristalschakelingen (solid state circuitry). Hierbij stelt men de schakeling niet meer samen uit afzonderlijke schakelelementen, maar neemt in één halfgeleidend kristal de nodige diodes en transistors, en tevens weerstanden en condensatoren op. De weerstanden kunnen bestaan uit delen van het kristal die door vorm, afmetingen en soortelijke weerstand de juiste weerstandswaarden opleveren. Condensatoren bestaan uit *P-N*-overgangen van geschikte afmetingen. Het is aldus mogelijk in één kristal een complete, of nagenoeg complete, schakeling onder te brengen, die een bepaalde functie kan vervullen, b.v. versterken, omkeren van impulsen, in- en uitschakelen, oscilleren, enz. Men kan hierbij van het bovenbeschreven legeer-diffusieprocédé gebruik maken. Bij wijze van voorbeeld beschrijven we hieronder een laboratoriumuitvoering van een versterker, uitgevoerd als kristalschakeling met behulp van de legeer-diffusietechniek. Van de goede eigenschappen bij zeer hoge frequenties wordt in dit geval geen gebruik gemaakt [12]).

Het betreft een drietrapsversterker volgens het in *fig. 13* getekende schema. We zullen de werking van deze schakeling niet bespreken [13]), maar alleen

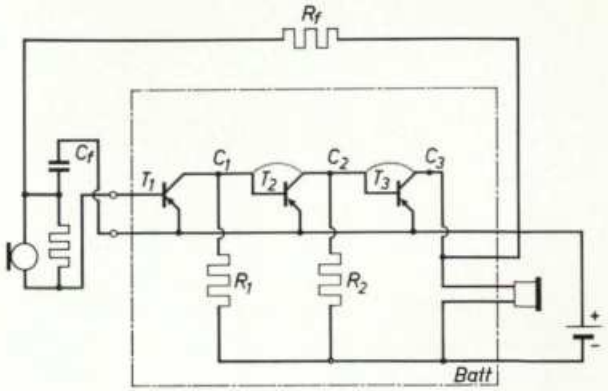


Fig. 13. Schema van een drietrapsversterker [13]) die als kristalschakeling is uitgevoerd. Het gedeelte binnen de streep-stiplijnen is in één kristalplaatje van germanium ondergebracht. De stippellijnen tussen C_1 en C_2 en tussen C_2 en C_3 stellen de kortsluitingen voor die er zouden zijn indien de *P-N*-overgang in fig. 15 niet op de plaatsen *I*, *II* en *III* was onderbroken. R_f en C_f dienen voor gelijkstroomtegenkoppeling.

laten zien hoe het schema in een kristalschakeling is gerealiseerd. De elementen buiten de streep-stiplijnen in fig. 13 vallen buiten de kristalschakeling en worden dus als afzonderlijke onderdelen toegevoegd.

Bij de vervaardiging van de kristalschakeling gaan we uit van een monokristal van germanium waarin tijdens het optrekken uit de smelt een *P-N*-overgang is aangebracht (zie blz. 230). Uit het gedeelte dat deze overgang bevat, worden plakjes gezaagd, waaruit met behulp van een ultrasoon gedreven stempel [14]) kristalplaatjes van de verlangde vorm worden gesneden (*fig. 14*). De „opgetrokken" *P-N*-overgang moet daarbij op de aangeduide plaats komen.

Na afetsen van de door de mechanische bewerking beschadigde oppervlaklaag worden met behulp van de legeer-diffusietechniek de drie transistors

[11]) Een systematisch overzicht van de verschillende mogelijkheden om te miniaturiseren, met vele voorbeelden van uitgevoerde schakelingen, vindt men in: E. F. Horsey en P. J. Franklin, Status of microminiaturization, I.R.E. transactions on component parts **CP-9**, 3-19, 1962 (no. 1). Ook in: C. F. Veenemans, De gang van de ontwikkeling van materialen en onderdelen voor elektronische toepassingen, T. Ned. Radiogenootschap **27**, 65-74, 1962 (no. 2/3).

[12]) De nodige experimenten zijn uitgevoerd door H. G. Kock.

[13]) D. L. Jones, Directly coupled transistor hearing aid, Mullard tech. Comm. **5**, no. 41, 2-9, 1959.

[14]) E. A. Neppiras en R. D. Foskett, Ultrasone materiaalbewerking, I. Werkwijze en apparatuur, en II. Toepassing en prestaties van ultrasone boormachines, Philips techn. T. **19**, 37-48 en 94-106, 1957.

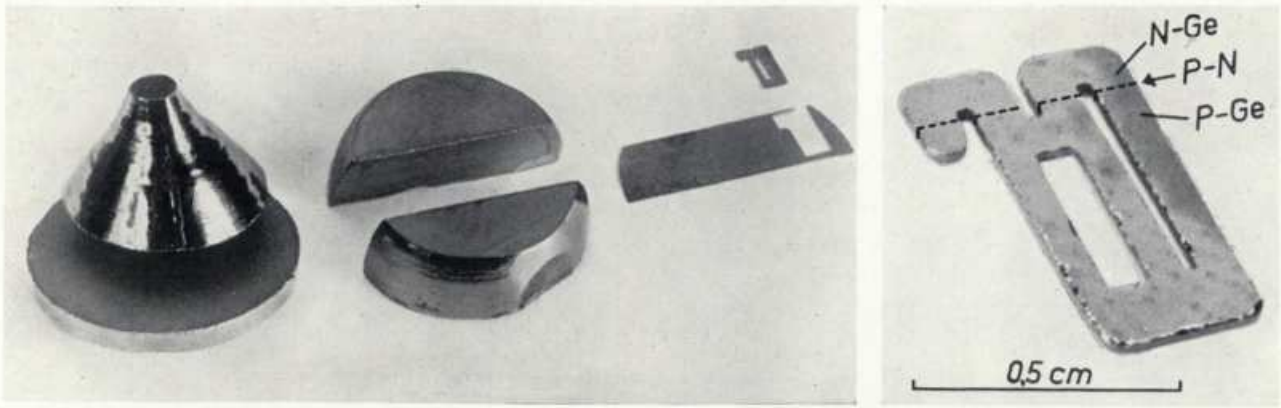


Fig. 14. De germaniumplaatjes worden uit een kristal gezaagd waarin zich een *P-N*-overgang bevindt. De verlangde vorm wordt met behulp van een ultrasoon gedreven stempel verkregen. De *P-N*-overgang moet zich bevinden op de plaats die in de vergrote afbeelding rechts is aangegeven.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

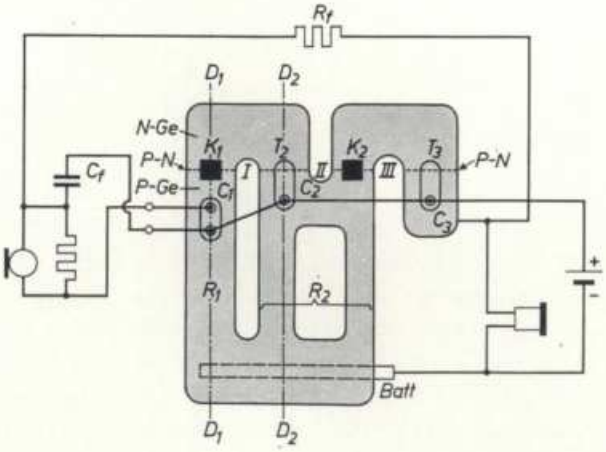


Fig. 15. Schets van de schakeling van fig. 13 zoals deze met een kristalplaatje wordt uitgevoerd. Fig. 13 en 15 zijn zo getekend dat de weerstanden R_1 en R_2 en de transistors T_1, T_2 en T_3 zich in de twee figuren op overeenkomstige plaatsen bevinden. K_1 en K_2 stellen kortsluitingen voor van de opgetrokken P-N-overgang (streeplijn). (De letter T_1 is abusievelijk weggelaten.)

T_1, T_2 en T_3 aangebracht op de in *fig. 15* aangeduide plaatsen. T_2 en T_3 krijgen echter geen basisbol, want hier is, zoals zal blijken, geen uitwendige basisaansluiting nodig. De N-laag die zich na het legeerdiffusieprocédé overal aan het germaniumoppervlak heeft gevormd, wordt weggeëtst behalve op de aangegeven plaatsen in de omgevingen van de bolletjes, waar dus eilandjes ontstaan. *Fig. 16a* is een doorsnede over transistor T_1 (doorsnede D_1; zie fig. 15). Uit fig. 13 blijkt dat de collector van T_1 zonder weerstand verbonden moet zijn met de basis van T_2. Daarom is de opgetrokken P-N-overgang bij T_1 kortgesloten door het stripje K_1. In de praktijk blijkt het voldoende met een diamant enige krasjes over de P-N-overgang te maken om de verlangde kortsluiting te krijgen. De basislaag van transistor T_2 steekt over de opgetrokken P-N-overgang heen (zie ook fig. 16*b*, waarin doorsnede D_2 over transistor T_2 is getekend). De collector C_1 van T_1 is zodoende verbonden met de basis van T_2 zonder tussenliggende P-N-overgang. De kortsluiting K_2 over de opgetrokken P-N-overgang zorgt voor de rechtstreekse verbinding van de collector van T_2 met de basis van T_3. Evenals van T_2 strekt de basislaag van T_3 zich uit over de opgetrokken P-N-overgang. Het zal duidelijk zijn dat de basisbollen van T_2 en T_3 zonder bezwaar kunnen worden weggelaten. Onderbreking van de opgetrokken P-N-overgang op de plaatsen *I*, *II* en *III* (zie fig. 15) van het kristal is noodzakelijk: *I* en *II* verhinderen kortsluiting tussen C_1 en C_2 (gestippeld getekend in fig. 13), *III* verhindert kortsluiting tussen C_2 en C_3.

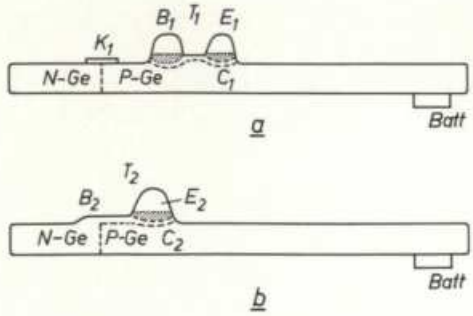


Fig. 16. *a*) Doorsnede D_1 over transistor T_1 (zie fig. 15). K_1 is een kortsluiting van de opgetrokken P-N-overgang.
b) Doorsnede D_2 over transistor T_2.

Het contact *Batt* voor de batterij bestaat uit een metaalstrip die op het germanium gesoldeerd is. Ten slotte moet nog de draad die de emissors verbindt worden aangebracht. *Fig. 17* is een foto van de kristalschakeling.

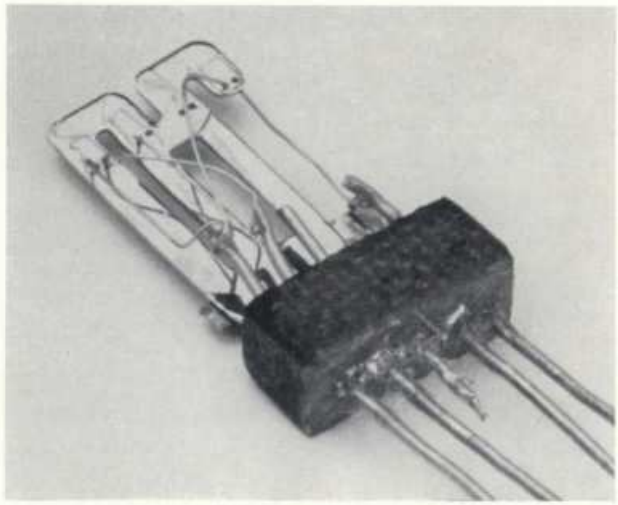


Fig. 17. Experimentele uitvoering van de als kristalschakeling geminiaturiseerde drietrapsversterker. Voor meetdoeleinden zijn loodbolletjes extra aangebracht. De drie emissorbolletjes hebben afzonderlijke contactdraden, die op een der in de voet opgenomen aansluitdraden samenkomen.

Samenvatting. De tegenwoordige transistors zijn vrijwel uitsluitend lagentransistors. Methodes om in een kristal (germanium of silicium) de P-N-overgangen voor een lagentransistor aan te brengen, zijn o.a.: toevoeging van geschikte verontreinigingen gedurende het optrekken van monokristallen uit de smelt, de legeermethode en de diffusiemethode. Vooral de laatstgenoemde twee methodes worden veelvuldig toegepast. Hoe hoger men de frequentie wenst waarbij de transistor nog redelijk moet kunnen versterken, des te moeilijker is het de P-N-overgangen goed aan te brengen, voornamelijk doordat de afmetingen van een transistor kleiner moeten zijn naarmate men een hogere grensfrequentie verlangt. Een methode waarbij, in germanium, de P-N-overgang tussen emissor en basis ontstaat door legering en tegelijkertijd de overgang tussen basis en collector door diffusie (legeer-diffusietechniek) vormt de kern van een in Philips' Natuurkundig Laboratorium ontwikkeld procédé voor de massafabricage van hoogfrequentietransistors. Volgens dit procédé worden tegenwoordig per jaar vele miljoenen transistors voor frequenties tot 100 en 200 MHz vervaardigd.

De legeer-diffusietechniek is ook gebruikt bij experimenten ten behoeve van microminiaturisatie. Als voorbeeld wordt een drietrapsversterker besproken, die nagenoeg geheel in één kristalplaatje is ondergebracht.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

VERHITTING VAN EEN STOF IN DAMP BIJ ONAFHANKELIJK REGELBARE DRUK EN TEMPERATUUR

548.522

In de technologie van de vaste stof is het soms nodig een preparaat te verhitten in de damp van een andere stof. Meestal betreft dit halfgeleiders die men bepaalde elektrische of optische eigenschappen wil geven. Het is daarbij noodzakelijk dat de temperatuur en de druk van de damp binnen wijde grenzen onafhankelijk van elkaar instelbaar zijn. Een veel toegepaste methode hiervoor is de zg. twee-ovenmethode. Het te behandelen materiaal, b.v. cadmiumsulfide, bevindt zich hierbij aan het ene eind, b.v. het linkereind, van een gesloten buis (*fig. 1*). Aan het andere eind bevindt zich de stof, b.v. zwavel, die de damp levert waarin het cadmiumsulfide verhit moet worden. Het linkereind wordt in een oven

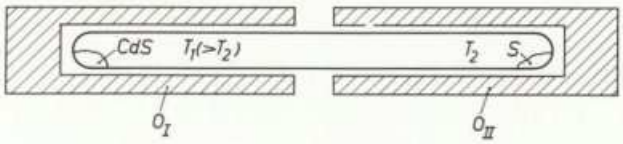


Fig. 1. Twee-ovenmethode om een stof, b.v. CdS, te verhitten in een damp (b.v. S-damp) bij onderling onafhankelijke regelbaarheid van temperatuur en druk. De druk wordt indirect geregeld, nl. door middel van de temperatuur T_2.

O_I verhit tot een temperatuur T_1 en het rechtereind in een andere oven O_{II} tot een (lagere) temperatuur T_2. Ter plaatse van het cadmiumsulfide is de temperatuur T_1, en is de druk gelijk aan de verzadigingsdruk van zwavel bij de temperatuur T_2. Temperatuur en druk van de zwaveldamp zijn dus inderdaad onafhankelijk regelbaar.

Bezwaren van de twee-ovenmethode zijn:

1) Daar de verzadigingsdruk sterk verandert met de temperatuur T_2, moet men T_2 zeer nauwkeurig regelen om de druk met redelijke nauwkeurigheid in te stellen en constant te houden. Bovendien moet het verband tussen verzadigingsdruk en temperatuur nauwkeurig bekend zijn.
2) Het kan nodig zijn een bij hoge temperatuur ingetreden evenwicht „in te vriezen" door de behandelde stof zeer snel af te koelen. Dit is met de opstelling volgens fig. 1 moeilijk te realiseren.

Fig. 2 is een schets van een eenvoudig en praktisch toestel dat volgens een ander principe werkt, waarbij de genoemde bezwaren zijn vermeden [1]). Het toestel bestaat uit een verticale buis, waarvan het onderste gedeelte in een oven O wordt verhit, terwijl het stuk dat boven de oven uitsteekt, met een luchtstroom (vette pijlen) wordt gekoeld. De buis is gesloten met een deksel D met rubber pakking en staat via een opening in dit deksel in verbinding met een ruimte waar de druk op een instelbare waarde p wordt gehouden. Deze ruimte bevat een gas dat niet met een der andere aanwezige stoffen reageert. De stof, b.v. zwavel, die men in dampvorm wil brengen, bevindt zich aanvankelijk onder in de buis. Brengt men het onderstuk van de buis op een temperatuur boven het kookpunt van zwavel, dan zal de zwavel geheel verdampen. In een koeler gedeelte boven in de buis condenseert de zwaveldamp tegen de wand (zone B). De vloeibare zwavel loopt langs de wand omlaag om in de hetere zone A weer te verdampen. Deze circulatie van de zwavel is met dunne pijltjes aangegeven. Het te behandelen preparaat, b.v. CdS, bevindt zich onder in de buis (zone C) in een bakje dat door middel van een kwartsstaafje aan het deksel bevestigd is. Overal, dus ook ter plaatse van het preparaat, heeft de totale druk de ingestelde waarde p. In zone C bevindt zich nagenoeg zuivere zwaveldamp. Andere gassen die zich aanvankelijk in C bevonden, worden namelijk geleidelijk weggevoerd: gasmoleculen die in de opstijgende zwavelstroom van zone

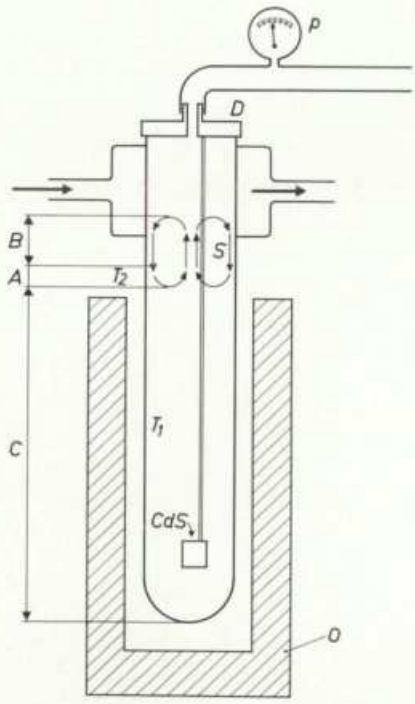


Fig. 2. Toestel waarbij de temperatuur T_1 en de druk p van de damp beide rechtstreeks en onafhankelijk van elkaar regelbaar zijn.

[1]) C. Z. van Doorn, Rev. sci. Instr. **32**, 755-756, 1961 (no. 6).

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

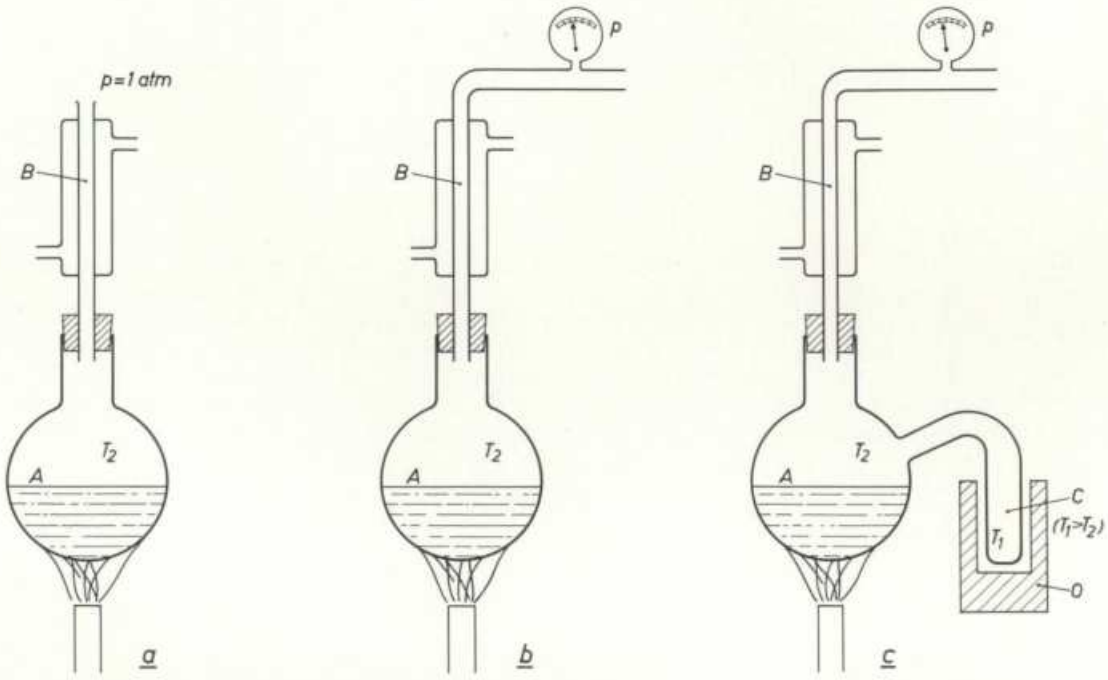


Fig. 3. Ter toelichting van het principe van het toestel van fig. 2. De gedeelten A, B en C komen overeen met de gelijknamige gedeelten in fig. 2.

B geraken, worden door deze stroom meegevoerd. De zwavelatomen keren als vloeistof langs de wand terug. In zone C blijft derhalve ten slotte vrijwel zuivere zwaveldamp over, die de ingestelde druk p bezit. De temperatuur T_1 kan men met de oven onafhankelijk van p regelen, met de reeds genoemde beperking dat T_1 hoger moet zijn dan het kookpunt T_2 van zwavel bij de druk p. De temperatuur T_2 heerst in zone A; in zone C is de damp onverzadigd.

Men kan het preparaat op ieder ogenblik gemakkelijk uit de buis halen. Daartoe behoeft men slechts de druk op één atmosfeer te brengen, om vervolgens het deksel (dat koel is) samen met het bakje te verwijderen. De bezwaren van de twee-ovenmethode zijn dus afwezig en de automatische zuivering van de damp is nog een voordeel extra. De methode vertoont wel een ander bezwaar, namelijk dat ze niet bruikbaar is voor stoffen die bij hun smeltpunt een hoge dampspanning hebben. In dat geval zal zich boven in de buis veel vaste stof afzetten, die niet meer aan de circulatie deelneemt, zodat deze ten slotte verstoord wordt.

Wij hebben de methode reeds met succes toegepast voor het verhitten van stoffen in damp van Cd en S (in een kwartsbuis) en van K (in een nikkelen buis). De methode is vermoedelijk ook goed bruikbaar voor damp van Na, Rb, Cs, Zn, Hg, Se, Te en P.

Ten overvloede lichten we het principe nog eens toe aan de hand van *fig. 3*. De welbekende opstelling van fig. 3*a* bestaat uit een kolf A verbonden met een verticale koeler B. In A wordt een vloeistof tot koken gebracht (kookpunt T_2). De gevormde damp condenseert in B tot vloeistof, die weer in A terugvloeit. De damp in A heeft de druk van de buitenlucht. In fig. 3*b* is de open verbinding met de buitenlucht vervangen door een verbinding met een ruimte van regelbare druk p. De damp krijgt dan ook deze druk. De temperatuur T_2 van de damp is het kookpunt van de vloeistof bij de druk p, en is dus niet onafhankelijk van p te regelen. Dit is wèl mogelijk wanneer, zoals in fig. 3*c*, de dampruimte van A verbonden wordt met een zijbuis C, die door middel van een oventje O op een (hogere) temperatuur T_1 wordt gehouden. In ruimte C is voldaan aan de eis van onafhankelijk regelbare temperatuur en druk. De ruimten A, B, en C in fig. 3 komen overeen met de gelijknamige zones in fig. 2.

C. Z. van DOORN *).

*) Philips' Natuurkundig Laboratorium, Eindhoven.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

HET OMKEERPROCES VAN DE MAGNETISATIE IN FERRIETEN MET EEN RECHTHOEKIGE HYSTERESISLUS

door J. E. KNOWLES *).

538.23:621.318.12

Magnetische schakelelementen die gemaakt zijn van een ferriet met een rechthoekige hysteresislus, worden op grote schaal gebruikt voor geheugenelementen van rekenmachines, voor schakeldoeleinden en voor logische bewerkingen. Het waarnemen van de configuratie en de beweging van Bloch-wanden in ferrietkorrels door middel van de techniek van Bitter heeft een waardevol inzicht verschaft in de voorwaarden voor het verkrijgen van materialen met een rechthoekige lus, en in de statische en dynamische karakteristieken van deze materialen.

Inleiding

Magnetische schakelelementen die gemaakt zijn van een ferriet met een rechthoekige hysteresislus, worden tegenwoordig op grote schaal gebruikt voor geheugenelementen van rekenmachines, voor schakeldoeleinden en voor het uitvoeren van logische bewerkingen. Tot nu toe zijn de eigenschappen van ferrieten met een rechthoekige hysteresislus in hoofdzaak alleen macroscopisch bestudeerd. Het leek daarom van belang om na te gaan hoe de eigenschappen van een dergelijk magnetisch materiaal samenhangen met die van de afzonderlijke kristallieten („korrels"), waaruit het is opgebouwd. Dit is niet alleen interessant uit zuiver wetenschappelijk oogpunt maar ook omdat het begrijpen van de verschijnselen mogelijk aanwijzingen kan geven voor de toekomstige materiaalontwikkeling. In dit artikel bespreken we enige door ons uitgevoerde onderzoekingen betreffende de verschijnselen die plaatsvinden in de afzonderlijke korrels wanneer de magnetisatie daarvan onder invloed van een veranderend uitwendig magneetveld van richting omkeert.

Tot goed begrip recapituleren we aan de hand van *fig. 1* enige begrippen die in een vorig artikel over ferrieten met rechthoekige lus zijn gedefinieerd en die hier opnieuw zullen worden gebruikt [1]). De getrokken lus in fig. 1 toont hoe de magnetisatie J varieert als functie van het magnetische veld H, wanneer dit veld varieert van een grote negatieve tot een grote positieve waarde en terug. De symbolen H_c, J_s en J_r stellen resp. de coërcitie, de verzadigingsmagnetisatie en de remanentie voor. Variatie van het magnetische veld met een kleine amplitude, H_m, doet een zg. binnenlus ontstaan; deze is in fig. 1 gestippeld. De mate van „rechthoekigheid" R_s wordt gedefinieerd als:

$$R_s = \frac{J(-\frac{1}{2}H_m)}{J(H_m)}, \quad \ldots \quad (1)$$

waarbij $J(-\frac{1}{2}H_m)$ en $J(H_m)$ de magnetisaties zijn bij respectievelijk de veldsterkten $-\frac{1}{2}H_m$ en $+H_m$. De waarde van R_s is altijd kleiner dan 1 en hangt gewoonlijk van H_m af. Indien het magnetische materiaal als geheugenelement gebruikt moet worden, is het wenselijk dat de maximumwaarde van R_s dicht bij 1 ligt. Uit fig. 1 blijkt dat een grote waarde van R_s waarschijnlijk zal optreden indien de remanentie J_r slechts weinig kleiner is dan de verzadiging J_s. In een polykristallijn materiaal van het soort dat we hier beschouwen, ontstaat het verschil tussen J_s en J_r vooral doordat er voorkeursrichtingen voor de magnetisatie bestaan: na het uitschakelen van het aangelegde veld, draait in iedere korrel de magnetisatie van de richting evenwijdig met **H** naar de dichtstbij gelegen voorkeursrichting.

In het aangehaalde artikel [1]) is vermeld dat in kubische materialen met niet-georiënteerde korrels de verhouding J_r/J_s alleen dan groot kan zijn indien de spanningsanisotropie en de vormanisotropie worden overheerst door de kristalanisotropie. De spanningsanisotropie wordt veroorzaakt door eventueel

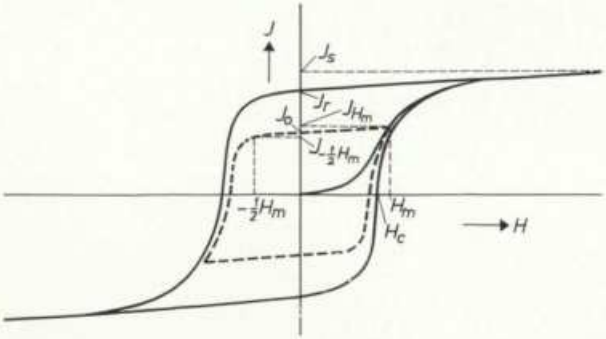


Fig. 1. Hysteresislussen van een ferriet.

*) Mullard Research Laboratories, Salfords, Engeland.

[1]) H. P. J. Wijn, E. W. Gorter, C. J. Esveldt en P. Geldermans, Philips techn. T. **16**, 124-133, 1954.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

in het materiaal aanwezige inwendige spanningen en is recht evenredig met de magnetostrictieconstanten; de vormanisotropie wordt veroorzaakt door de porositeit van het materiaal. De kristalanisotropie is een fundamentele magnetische eigenschap: ook in ideale monokristallen zijn er hierdoor voorkeursrichtingen voor de magnetisatie. Als maat voor de anisotropieën gebruikt men de energie die (per volume-eenheid) moet worden opgebracht om de magnetisatie naar de energetisch meest ongunstige richting te draaien [2]). Spannings- en vormanisotropie hebben gemeen dat zij in iedere kristalliet slechts twee (antiparallelle) voorkeursrichtingen doen ontstaan, terwijl de kristalanisotropie in gewone kubische ferrieten aanleiding geeft tot a c h t voorkeursrichtingen; deze liggen twee aan twee tegengesteld, langs de vier lichaamsdiagonalen van de eenheidscel (de [111]-richtingen).

Is er alleen kristalanisotropie, dan ligt er in iedere korrel, blijkens het bovenstaande, bij willekeurige richting van **H** ten minste één voorkeursrichting in een ruimtehoek van slechts $\pi/2$ rondom de veldrichting. Voor de beide andere anisotropieën is deze ruimtehoek 2π. Neemt het magneetveld van een grote waarde tot nul af, dan zullen, als de kristalanisotropie overheerst, de richtingen van de magnetisatievectoren van de korrels dus veel minder uiteen liggen dan indien de spannings- of de vormanisotropie overheerst (*fig. 2*). Dit verklaart waarom de waarde van J_r/J_s in het eerste geval groter is dan in het tweede (0,87 tegen 0,5).

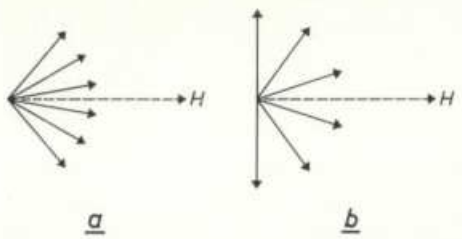


Fig. 2. De verdeling van de magnetisatievectoren in een kubisch polykristallijn materiaal na uitschakelen van het veld *H*. *a*) De kristalanisotropie is overheersend. *b*) De spannings- of vormanisotropie overheerst.

In het aangehaalde artikel [1]) is ook vermeld dat in het bijzonder een kleine waarde van λ_{111}, de magnetostrictieconstante in de voorkeursrichting, gunstig is voor een kleine spanningsanisotropie, en dat de vormanisotropie verminderd kan worden door de porositeit van het materiaal te verkleinen. Een kleine waarde van λ_{111} betekent dat de magnetostrictie die door zwakke velden wordt veroorzaakt, klein zal zijn.

[2]) Zie b.v. J. J. Went en E. W. Gorter, Philips techn. T. **13**, 213-226, 1951 en J. J. Went et al., Philips techn. T. **14**, 33-64, 1952.

De hierboven gereleveerde definities en eigenschappen vormen het uitgangspunt voor de nu volgende beschrijving van onze experimenten.

Het verband tussen de magnetostrictie en de rechthoekigheid

Onze eerste experimenten waren erop gericht het verband te onderzoeken tussen de magnetostrictie in zwakke velden, de maximale rechthoekigheid, en de elektrische weerstand van een reeks ringen van mangaan-magnesiumferriet. Het ferriet had in alle gevallen dezelfde nominale samenstelling, te weten die van het ferroxcube D1, dat door Mullard wordt gemaakt. Zes ringen (diameter 2 cm) werden gedurende lange tijd gestookt in verschillende atmosferen, om preparaten te verkrijgen die in verschillende oxydatie- of reductietoestand verkeerden. Stookt men het materiaal nl. in een reducerende atmosfeer, dan wordt een gedeelte van de ferri-ionen (Fe^{3+}) omgezet in ferro-ionen (Fe^{2+}); men verkrijgt dan een mengkristal van het oorspronkelijke ferriet en van ferroferriet (Fe_3O_4). Dit heeft een kleinere elektrische weerstand, omdat het extra-elektron van het ferro-ion gemakkelijk van de ene ijzerplaats naar de andere kan „springen". De elektrische weerstand is daardoor een gevoelige indicator van het Fe_3O_4-gehalte.

De ringen werden genummerd van *1* tot *6* volgens afnemende soortelijke weerstand. Meting van de maximale rechthoekigheid $R_{s\,max}$ leerde dat deze met toenemende soortelijke weerstand afneemt (*fig. 3*). Om de magnetostrictie in zwakke magneetvelden te meten, werd de te onderzoeken ring bewikkeld. Eerst werd door de wikkeling een afnemende wisselstroom gestuurd om de ring te demagnetiseren; vervolgens werd een zwak magneetveld aangelegd door een gelijkstroom door de windingen te sturen. De magnetostrictie veroorzaakt een kleine verandering van de diameter (orde van grootte 50 Å). Deze werd gemeten met behulp van een in

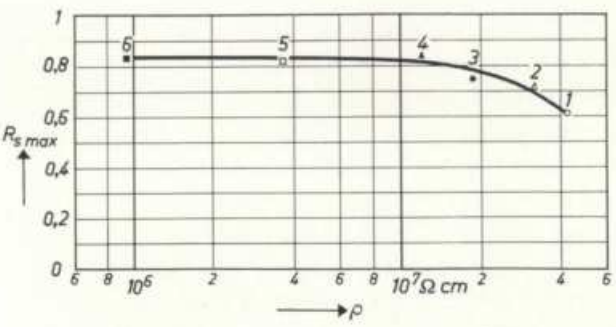


Fig. 3. Het verloop van de maximale rechthoekigheid $R_{s\,max}$ met de soortelijke weerstand ϱ van zes preparaten van mangaan-magnesiumferriet van dezelfde nominale samenstelling.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

de handel verkrijgbare, door ons enigszins gewijzigde, verplaatsingsmeter, die een differentiaaltransformator bevat met beweegbare ferrietkern.

De resultaten van deze metingen vindt men samengevat in *fig. 4*. Uit fig. 3 en fig. 4 kan men afleiden, dat de ringen met kleine soortelijke weerstand een kleine magnetostrictie in zwakke velden en een grote rechthoekigheid vertonen, terwijl ringen met een grote soortelijke weerstand een grotere magnetostrictie hebben en minder „vierkant" zijn. Deze resultaten kunnen bevredigend verklaard worden door aan te nemen dat ferro-ferriet (Fe_3O_4), dat een positieve magnetostrictie heeft, de negatieve magnetostrictie van het mangaan-magnesiumferriet vermindert. Preparaten die een betrekkelijk grote hoeveelheid ferro-ferriet bevatten, zullen dan een kleine soortelijke weerstand, een kleine magnetostrictie en een grote rechthoekigheid bezitten. Omgekeerd mag men in de beschreven experimentele resultaten geen absoluut bewijs zien voor deze theorie. Het is niet geheel uitgesloten dat bij de verschillende stookbehandelingen de korrelstructuur en de kristalanisotropie enigszins veranderen.

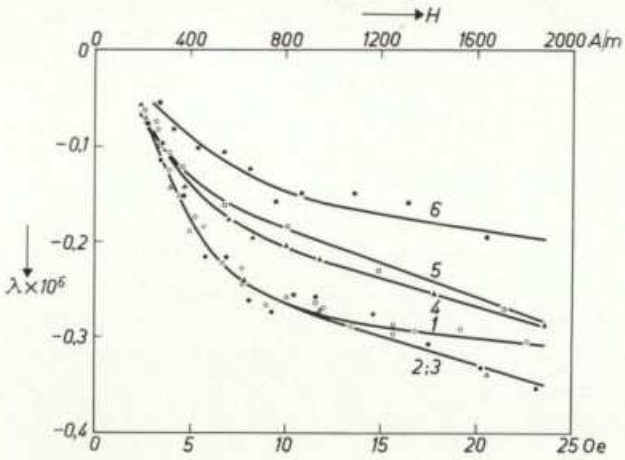


Fig. 4. De magnetostrictie λ als functie van het aangelegde veld H voor ieder van de zes preparaten van fig. 3 (zie de nummers).

Waarnemingen van het wandenpatroon

De meest rechtstreekse manier om de aard van het omkeerproces van de magnetisatie, dat door de hysteresislus wordt beschreven, te onderzoeken, is het bestuderen van de wijze waarop het materiaal is verdeeld in domeinen (de zg. gebieden van Weiss), d.w.z. het bestuderen van het patroon dat gevormd wordt door de wanden van deze domeinen. De domeinen zijn alle magnetisch verzadigd, maar in verschillende richting. Een geïdealiseerd wandenpatroon vindt men geschetst in *fig. 5a*. Hierin zijn de magnetisatievectoren van naburige domeinen tegengesteld gericht; er zijn dus twee soorten domeinen. Als de totale volumina van ieder der soorten gelijk zijn, is de totale magnetisatie van het lichaam nul. Wordt nu een magneetveld aangelegd, dan groeien de domeinen van de ene soort ten koste van die van de andere (fig. 5*b*); het lichaam wordt dan gemagnetiseerd.

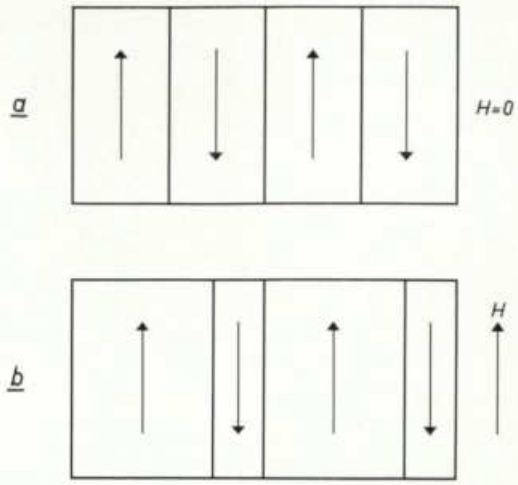


Fig. 5. Een geïdealiseerd wandenpatroon, *a*) van gedemagnetiseerd materiaal, *b*) na aanleggen van een zwak veld H. De domeinen waarvan de magnetisatievector parallel is met **H**, zijn in (*b*) gegroeid ten koste van de andere.

De wanden die de domeinen scheiden (de zg. Bloch-wanden), kunnen als volgt worden waargenomen. Het oppervlak van het materiaal moet eerst zorgvuldig geprepareerd worden. Dit geschiedt gewoonlijk door het mechanisch te polijsten en vervolgens de dunne laag materiaal waarin door het polijsten spanningen zijn gekomen, weg te etsen. Deze laag moet verwijderd worden omdat die spanningen een extra-spanningsanisotropie veroorzaken, waardoor het wandenpatroon niet meer karakteristiek is voor de verschijnselen in het inwendige van het materiaal. Op een aldus geprepareerd oppervlak kunnen de wanden zichtbaar gemaakt worden door het te bevochtigen met een colloïdale oplossing van magnetische deeltjes. Onder invloed van de sterke spreidingsvelden die een wand aan het oppervlak veroorzaakt, bewegen deze deeltjes zich naar een wand toe, waardoor het mogelijk is het wandenpatroon onder een microscoop te bekijken. Deze techniek is afkomstig van Bitter [3]). Het verkregen beeld wordt wel Bitter-patroon of poederpatroon genoemd. Andere middelen om het wandenpatroon zichtbaar te maken, zoals de rotatie van het polarisatievlak van gereflecteerd of doorgelaten licht [4]),

[3]) F. Bitter, Phys. Rev. **41**, 507, 1932.
[4]) Zie hiervoor: C. Kooy, Zichtbaarmaking van gebieden van Weiss door het Faraday-effect, Philips techn. T. **19**, 371-374, 1957.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

of de afwijking van een scherend invallende elektronenbundel, zijn voor de tamelijk dikke en isolerende ferrietlichamen waarom het hier gaat, niet goed bruikbaar.

Het waarnemen van poederpatronen op ferricten is moeilijker dan op andere ferromagnetica, doordat er geen geschikte etsmiddelen zijn; het is daardoor moeilijk om een gladde en spanningsloze oppervlaklaag te verkrijgen. Nadat verschillende technieken geprobeerd waren, is gevonden dat een goed oppervlak verkregen kan worden door het voorgestookte poeder tussen goed gepolijste stempels in een geschikte mal te persen en dan de aldus gevormde ring op de gebruikelijke wijze te stoken [5]).

De wijze waarop het omkeren van de magnetisatie plaatsvond in een ferrietkorrel waarin de magnetisatie evenwijdig was met het oppervlak, hebben we waargenomen door gedurende het proces een serie foto's te maken van het zich steeds wijzigende poederpatroon. Drie foto's van deze serie zijn gereproduceerd in *fig. 6*. In de ongeveer rechthoekige korrel ziet men twee goed gedefinieerde Bloch-wanden die bij benadering evenwijdig zijn met de richting van het veld (de pijl *H*). Oorspronkelijk was de korrel in de „positieve" remanentietoestand. Toen het magneetveld van nul af in negatieve zin toenam, bewogen de beide wanden, die oorspronkelijk dicht bij elkaar gelegen hadden, van elkaar af. De beweging was niet gelijkmatig, maar geschiedde in een reeks van plotselinge veranderingen; dit zijn de bekende sprongen van Barkhausen. Toen b.v. het veld langzaam toenam van 98 tot 107 A/m (1,27 tot 1,34 Oe), bewoog de onderste wand plotseling van de positie die men in fig. 6*a* ziet, naar die van fig. 6*b*. Toen het veld verder toenam tot 110 A/m, bewoog het rechter deel van de onderste wand discontinu naar de positie die in fig. 6*c* wordt getoond. Op de foto's is te zien dat op dit gedeelte van de wand een sterke afzetting van colloïdale deeltjes was ontstaan en dat de wand een opvallend geknikte vorm bezat. Bij onderzoek van de complete serie foto's bleek dat in dit gebied een bepaalde hindernis voor de vrije beweging van de wanden was gelegen; ook werd nog een aantal andere hindernisplaatsen op het oppervlak van het preparaat waargenomen. De oorsprong daarvan zal later besproken worden, maar hier kan reeds gezegd worden dat iedere vorm van inhomogeniteit, zoals een plaatselijke verandering in chemische samenstelling, een gebied met mechanische spanningen, een speciale porie enz., als hindernis voor de wandbeweging kan werken.

[5]) J. E. Knowles, Proc. Phys. Soc. (Londen) **75**, 885, 1960.

Het is van belang om de hysteresislus van één enkele korrel te vergelijken met die van het ringvormige preparaat in zijn geheel. De eerstgenoemde lus kunnen we bij benadering berekenen. Daartoe nemen we aan dat de korrel ongeveer een parallelepipedum is en dat de wanden loodrecht op het oppervlak staan: dit is gewoonlijk in eerste benadering juist. De magnetisatie van de korrel kan

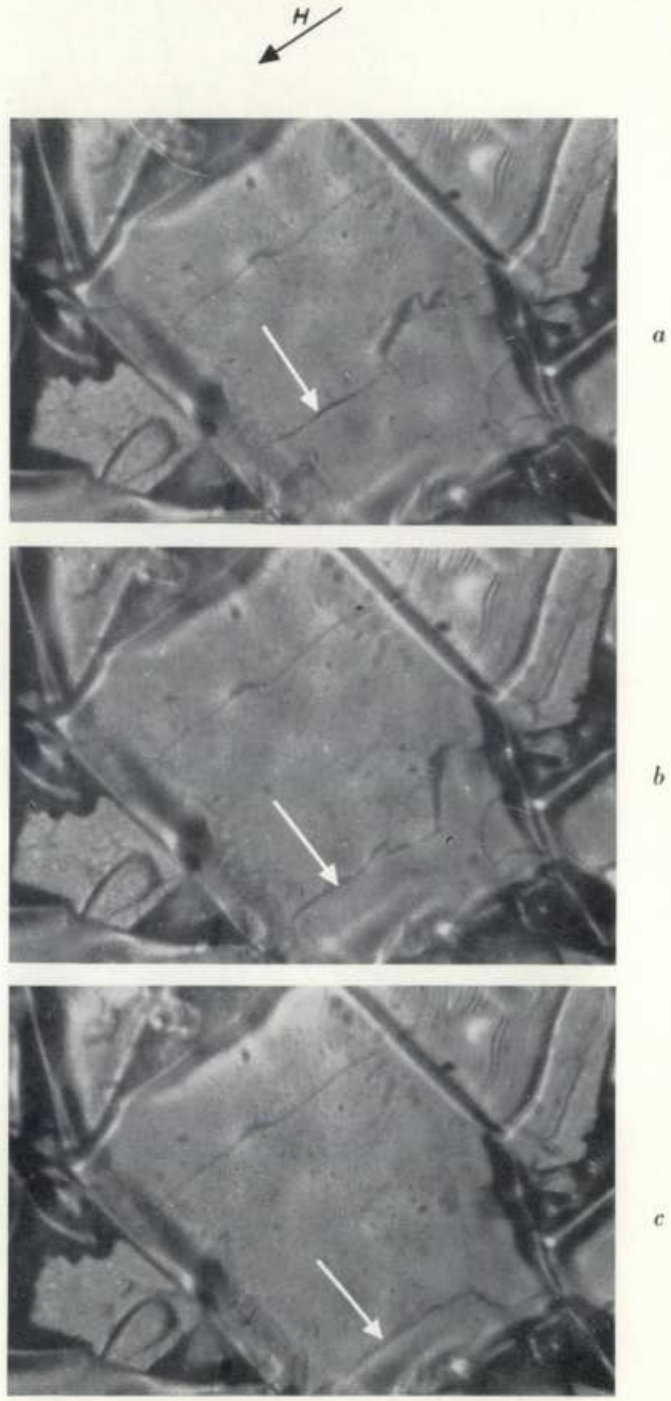


Fig. 6. De beweging van een wand in een korrel van mangaanmagnesiumferriet gedurende het proces van de omkering van de magnetisatie. De richting van het aangelegde veld wordt aangeduid door de pijl *H*; het veld neemt van *a* naar *c* toe. De desbetreffende wand is aangegeven door een witte pijl.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

dan worden afgeleid uit de relatieve oppervlakte van de domeinen. Wij hebben dit gedaan voor de korrel waaraan de bovengenoemde serie foto's is opgenomen. De voor deze korrel berekende hysteresislus vindt men in *fig. 7* als curve *b*; alle punten die uit

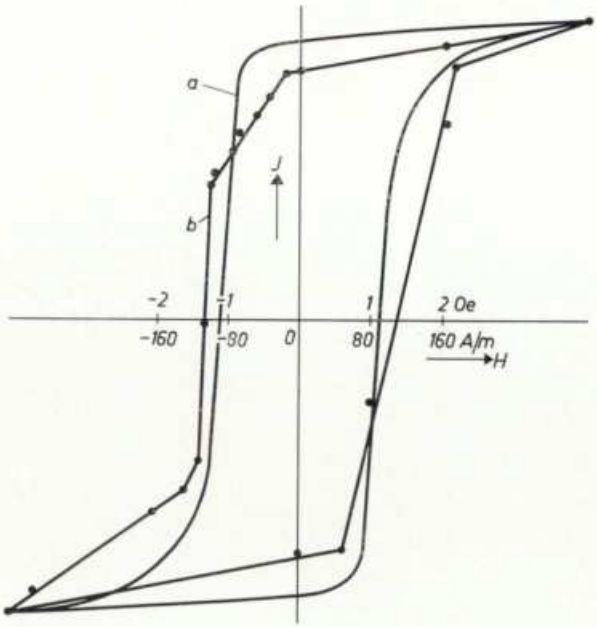


Fig. 7. De hysteresislus van een polykristallijne ring van mangaan-magnesiumferriet (curve *a*), en die van een bepaalde korrel uit deze ring (curve *b*). De *J*-schaal is zodanig aangepast dat de „punten" van de lussen (rechtsboven en linksonder) samenvallen.

de complete reeks foto's konden worden afgeleid, zijn in deze figuur aangegeven. De gemeten hysteresislus van de gehele ring is getekend als kromme *a*, waarbij de (verticale) *J*-schaal zodanig is gekozen dat de toppen van *a* en *b* samenvallen. Het blijkt dat er een wezenlijke overeenkomst tussen de beide lussen bestaat; dit geeft steun aan de hypothese dat de oorsprong van de rechthoekigheid van het polykristallijne materiaal gezocht moet worden in die van de individuele korrels.

De hysteresislus van een kristalliet

We beschouwen een korrel van rechthoekige doorsnede die in de remanente toestand één enkele wand bevat in de buurt van één van zijn zijvlakken. Indien nu een met de wand evenwijdig veld wordt aangelegd, zal deze de neiging hebben om door de korrel heen te bewegen en aldus diens magnetisatie om te keren. Veronderstel nu dat de beweging van de wand gehinderd wordt door een reeks van hindernissen die op onderling gelijke afstanden gelegen zijn, en waarvan de „groottes" volgens een verdeling van Gauss verspreid liggen om de één of andere gemiddelde waarde; als maat voor de „grootte" van een hindernis beschouwen we het minimale veld dat nodig is om een wand die hindernis te laten passeren. Indien nu een geleidelijk toenemend veld wordt aangelegd, zal de wand gaan bewegen totdat hij de eerste hindernis op zijn weg ontmoet; de wand zal daar blijven stilstaan tot het veld voldoende sterk is geworden om hem de hindernis te doen passeren. Indien de hindernissen zouden zijn gerangschikt naar toenemende grootte, zou de desbetreffende tak van de hysteresislus de vorm van de curve in *fig. 8a* vertonen. In werkelijkheid zullen de hindernissen willekeurig naar grootte verdeeld zijn, zodat de wand niet bij iedere volgende hindernis stopt, maar alleen bij die welke groter zijn dan één der voorafgaande. Dit leidt tot een hysteresislus die tamelijk rechthoekig is (fig. 8*b*). Volgens het hier geschetste model zal de coërcitie ongeveer gelijk zijn aan de gemiddelde waarde die de groottes van de hindernissen in de desbetreffende korrel hebben.

Daar de hindernissen in de diverse korrels uiteraard op allerlei wijzen ruimtelijk verdeeld kunnen zijn en hun grootte in verschillende mate om het gemiddelde kan spreiden, rijst de vraag hoe de hysteresislus eruit ziet die men verkrijgt door te middelen over een groot aantal overigens gelijke korrels. Met „overigens gelijke" bedoelen we dat deze korrels alle gelijk georiënteerd zijn, door slechts één wand doorsneden worden en dat in alle de gemiddelde grootte van de hindernissen dezelfde is.

In het extreme geval dat de spreiding nihil is en alle hindernissen dus even groot zijn, zal de zojuist bedoelde „gemiddelde" hysteresislus volkomen rechthoekig zijn. Uitgaande van een theorie van Néel [6]), kan men aantonen dat een vrij grote spreiding in de grootte van de hindernissen de rechthoekigheid van de „gemiddelde" hysteresislus niet al te sterk zal aantasten als het aantal hindernissen dat de wand in een korrel passeert, maar niet te klein is

Fig. 8. Mogelijke vormen van het verloop van de magnetisatie *J* met toenemend veld *H* voor een enkele korrel. Als *H* zo sterk geworden is dat de wand de in grootte volgende hindernis kan passeren, neemt *J* sprongsgewijs toe.

[6]) L. Néel, Cah. Phys. no. 12, 1942; no. 13, 1943.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

(b.v. 20) [7]). Voor de individuele korrels geldt dit uiteraard niet; als de genoemde spreiding groot is, kunnen deze lussen hebben die verre van rechthoekig zijn, en ook zullen de lussen dan in het algemeen niet symmetrisch zijn.

Experimenteel zijn in preparaten van twee mangaan-magnesiumferrieten met rechthoekige lus voor het aantal hindernissen dat een wand bij het omkeren van de magnetisatie passeert, inderdaad waarden van de genoemde orde van grootte gevonden.

Men kan het gemiddelde aantal hindernissen dat een wand bij het omkeren van de magnetisatie passeert, schatten door de niet-lineaire termen van de magnetisatie te meten als functie van de amplitude van een aangelegd wisselveld. Met deze methode zijn de waarden 14 en 21 gevonden. Met behulp van een geheel andere methode [8]), waarbij de tijd die een wand nodig heeft om een hindernis te bereiken, vergeleken wordt met de tijd waarin de magnetisatie geheel is omgedraaid, vonden wij bij een preparaat van dezelfde nominale samenstelling de waarde 25. Dit resultaat stemt bevredigend overeen met de andere.

De hysteresislus van het polykristallijne materiaal

Nu aangetoond is dat de individuele korrels van het bovenbeschreven type in het algemen rechthoekige lussen zullen hebben, willen we de eigenschappen onderzoeken van een stuk materiaal dat is opgebouwd uit een aantal willekeurig georiënteerde korrels. We beginnen daarbij met het beschouwen van een eenvoudig theoretisch model. Volgens dit model wordt het bedoelde materiaal verondersteld de volgende eigenschappen te hebben:

1) De kristalanisotropie overheerst de spanningsanisotropie en de vormanisotropie, zodat de magnetisatie van een korrel voor normale materialen altijd in een [111]- richting ligt (indien de voorkeursrichting de [100]-richting was, zouden de resultaten niet wezenlijk veranderen). Dit is het criterium voor grote remanentie; zie het aangehaalde artikel [1]).
2) Alle korrels zijn van het hierboven beschouwde soort, dat wil zeggen rechthoekig in doorsnede, met één of meer wanden evenwijdig met het oppervlak van de korrel. Iedere korrel heeft een volmaakt rechthoekige hysteresislus.
3) Alle korrels hebben dezelfde coërcitie H_0.
4) Er is geen interactie tussen naburige korrels.

Stel dat het polykristallijne materiaal in de remanente toestand is en dat hierbij in iedere korrel de wanden nabij één van de oppervlakken gelegen zijn. Sommige wanden zullen evenwijdig met het veld zijn, maar de meeste zullen tamelijk grote hoeken hiermee maken. Zoals in de inleiding is beschreven, zullen, indien aan voorwaarde (1) voldaan is, de richtingen van de magnetisatie van de korrels alle gelegen zijn binnen een ruimtehoek ter grootte $\pi/2$. Voor het gemak benaderen we deze ruimtehoek door een kegel met een halve tophoek van 55°, waarvan de as parallel is met de richting waarin het magneetveld is aangelegd. De vectoren die de magnetisatie van de korrels voorstellen, kunnen dan voor de remanente toestand schematisch worden getekend als in *fig. 9a*. Stel nu dat er een langzaam toenemend veld wordt aangelegd in de „tegengestelde" richting. Vanwege de veronderstelde volmaakte rechthoekigheid van de lussen zal er dan geen verandering in de magnetisatie optreden totdat de veldsterkte juist de coërcitie H_0 van de korrels overschrijdt. Op dat moment zal de magnetisatie in korrels waar deze tegengesteld aan het veld is, omklappen (fig. 9*b*). In andere korrels, waar de magnetisatie een hoek ϑ met het veld maakt, is het veld dat op de wanden werkt, gelijk aan $H_0 \cos \vartheta$ en deze korrels zullen niet worden omgeschakeld. Wanneer het veld verder toeneemt, zal successievelijk de magnetisatie worden omgekeerd van korrels die steeds grotere hoeken met het veld maken (fig. 9*c*), totdat bij een veldsterkte van $H_0/\cos 55°$ de magnetisatie in alle korrels is omgekeerd en de toestand van fig. 9*d* is bereikt. De bijbehorende hysteresislus kan gemakkelijk worden berekend; men vindt deze in *fig. 10a*. De verhouding J_r/J_s die met dit eenvoudige model verkregen wordt [7]), is 0,79; een nauwkeuriger berekening, waarbij de kubische symmetrie van het materiaal in aanmerking genomen wordt, levert de waarde 0,87.

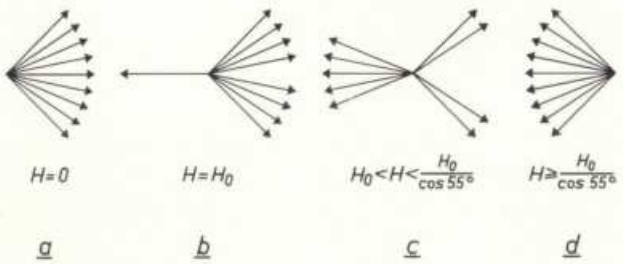


Fig. 9. Tweedimensionele afbeelding van de oriëntatie van de magnetisatievectoren gedurende het omkeren van de magnetisatie van een preparaat waarin de kristalanisotropie overheerst (vgl. fig. 2*a*).

[7]) J. E. Knowles, Proc. Phys. Soc. (Londen) **77**, 225, 1961. Men vindt in die publikatie een nauwkeuriger omschrijving van de wijze waarop er „gemiddeld" is dan in dit artikel gegeven kan worden.

[8]) J. E. Knowles, Proc. Phys. Soc. (Londen) **77**, 576, 1961.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

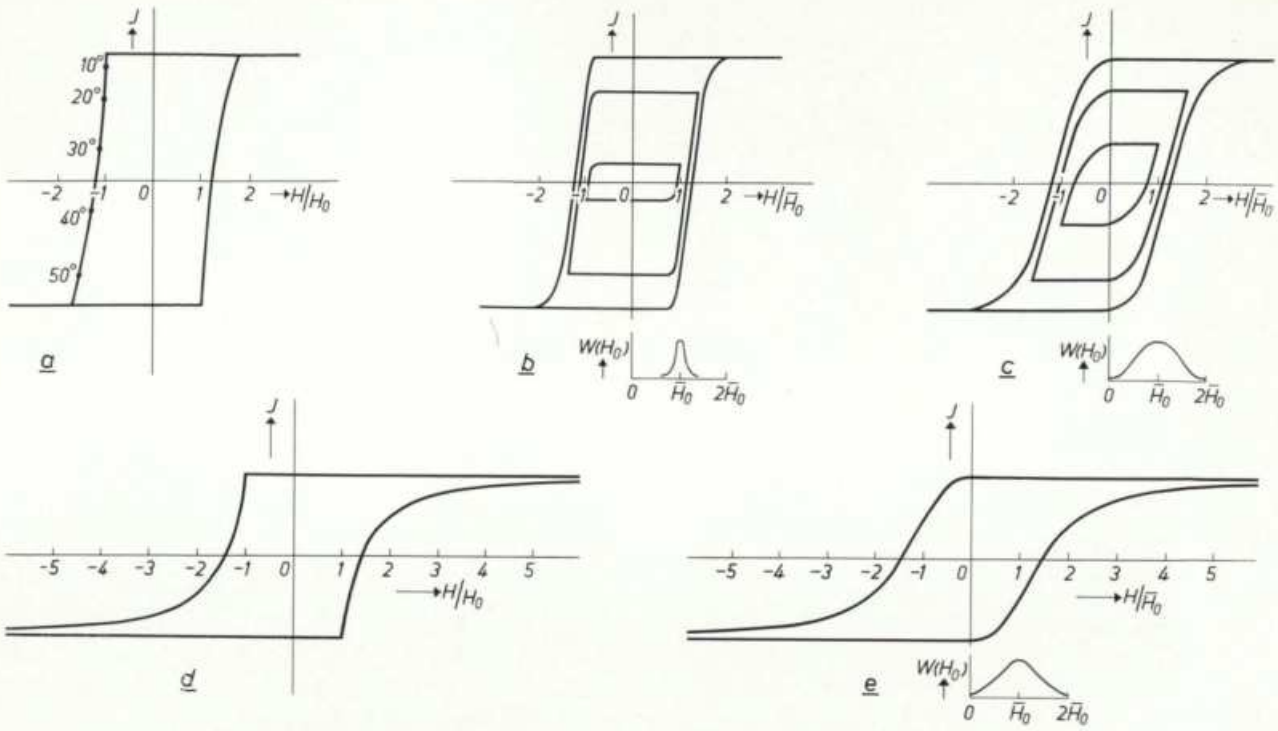


Fig. 10. De hysteresislus van polykristallijne preparaten, volgens een model waarbij de reversibele processen zijn verwaarloosd. In *a*, *b* en *c* overheerst de kristalanisotropie, in *d* en *e* de spannings- of vormanisotropie. In *a* en *d* heeft iedere korrel dezelfde coërcitie H_0, in *b*, *c* en *e* is de coërcitie van de verschillende korrels om de gemiddelde waarde $\overline{H}_0$ verdeeld volgens de aangegeven verdelingsfunctie $W(H_0)$. De getallen in *a* stellen de tophoek voor van de kegels waarbinnen de magnetisatie is omgekeerd.

Het effect van reversibele of hysteresisloze bewegingen van de wanden en van de rotatie van de magnetisatie in ieder domein is hierbij verwaarloosd. De relatieve permeabiliteit in zwakke wisselvelden geeft een aanwijzing over de orde van grootte van deze processen. Deze permeabiliteit is niet meer dan ongeveer 100 in normale ferrieten met rechthoekige lus. Op grond van deze gegevens kan de lus van fig. 10*a* gecorrigeerd worden. Deze correctie komt hierop neer dat de lus getekend zou moeten worden in een scheefhoekig coördinatensysteem waarbij de veldas ongeveer 2° met de wijzers van de klok mee is gedraaid.

We hebben nu dus gevonden dat een groep willekeurig georiënteerde korrels met rechthoekige lus en gelijke coërcitie een hysteresislus heeft die, ondanks de willekeurige oriëntatie, nog zeer rechthoekig is. We zullen thans ons model nog meer in overeenstemming brengen met de werkelijkheid door ook de onderstelling van gelijke coërcitie te laten vallen. In plaats daarvan nemen we aan dat de coërcities van de korrels volgens een functie van Gauss $W(H_0)$ verdeeld zijn om één of andere gemiddelde waarde $\overline{H}_0$. In fig. 10*b* en 10*c* zijn hysteresislussen getekend die berekend zijn voor een spreiding van de coërcitie zoals door de verdelingskromme onder iedere lus is aangegeven. We zien dat met toenemende spreiding de lus sterker gaat hellen en de knie meer wordt afgerond; de remanentie verandert echter niet.

Tot nu toe hebben we het geval beschouwd dat de kristalanisotropie overheerst. Indien de spannings- of de vormanisotropie groot zijn, dan wordt, zoals beschreven is, de kegel waarbinnen in de remanente toestand de magnetisatievectoren gelegen zijn, een plat vlak. Houdt men in dit geval dezelfde beschouwing als hierboven gegeven is, dan vindt men met het model waarin alle korrels dezelfde coërcitie hebben, een hysteresislus als in fig. 10*d*; neemt men aan dat de coërcities tamelijk sterk spreiden, dan vindt men een lus als in fig. 10*e*. De verhouding J_r/J_s is in beide gevallen 0,5. Neemt men verder nog aan dat er een aanzienlijke rotatie van de magnetisatie in de zwakke velden is, dan gaat de lus van fig. 10*e* over in de hysteresislus van een typisch magnetisch zacht materiaal met $J_r/J_s = 0{,}5$. Resumerend kunnen we zeggen dat fig. 10 een beeld geeft hoe door de toenemende relatieve invloed van de spannings- en de vormanisotropie te samen met een toenemende spreiding in de coërcitie van de korrels, een ideale rechthoekige lus (fig. 10*a*) overgaat in een „gewone" lus (fig. 10*e*).

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

De hysteresislussen die we tot dusver hebben beschouwd, zijn alle als quasi-statische karakteristieken van het materiaal te beschouwen, d.w.z. het zijn krommen die het verloop van J geven als H langzaam gevarieerd wordt. Bij de praktische toepassingen van de vierkante ferrieten wordt de magnetisatie echter gewoonlijk omgekeerd door een veldimpuls met zeer korte stijgtijd en wordt de in een secundaire winding geïnduceerde spanning waargenomen. Men heeft dan te maken met het dynamische gedrag. Experimenteel blijkt dat de uitgangsspanning voor het bereiken van zijn maximale waarde een tijd nodig heeft die ongeveer half zo lang is als de tijd die nodig is om de magnetisatie van het materiaal geheel om te keren; de laatstgenoemde tijd wordt de „schakeltijd" genoemd. Het hierboven gebruikte model geeft aanleiding tot een theoretisch verloop van de uitgangsspanning dat geheel anders van vorm is; de spanning bereikt hier zijn maximumwaarde ogenblikkelijk bij het begin van de veldimpuls, blijft dan enige tijd constant, en neemt vervolgens naar nul af.

Van de verschillende denkbare oorzaken van deze discrepantie tussen theorie en experiment is de meest waarschijnlijke dat de totale wandoppervlakte, in plaats van constant te blijven gedurende de omschakeling, toeneemt tot een maximum in de buurt van de coërcitie, en ten slotte weer afneemt tot de oorspronkelijke waarde. Deze hypothese is, naar men kan afleiden, ook in overeenstemming met het empirische feit dat, bij het beschrijven van een hysteresislus, de differentiële permeabiliteit dB/dH een maximum passeert wanneer H ongeveer gelijk is aan de coërcitie.

Deze permeabiliteit wordt, zoals vermeld werd, veroorzaakt door twee mechanismen, nl. door reversibele wandverschuiving en door rotatie van de magnetisatie in ieder gebied. Het aandeel van laatstgenoemd mechanisme kan tamelijk goed berekend worden uit de kristalanisotropie. Uit metingen van de kristalanisotropie van het onderhavige materiaal [9]) volgt een aandeel door rotaties van 8, op een totale permeabiliteit van 87; de differentiële permeabiliteit ontstaat dus vrijwel geheel door wandbewegingen. Daar deze permeabiliteit evenredig is met de totale wandoppervlakte, ligt het voor de hand aan te nemen dat een maximum in de permeabiliteit correspondeert met een maximum in de wandoppervlakte.

Verder onderzoek van wandpatronen

De zojuist onderstelde toeneming in wandoppervlakte zou men rechtstreeks moeten kunnen zien. Om dit te toetsen, en om ook de aard van de eerder genoemde hindernissen aan het licht te doen komen, werd een tweede serie waarnemingen van wandpatronen ondernomen [10]). Een ring van een mangaan-magnesium-ferriet met een rechthoekige lus werd gedurende een lange tijd op hoge temperatuur gehouden om het uitgroeien van grote korrels te bevorderen. Het oppervlak werd ditmaal geprepareerd door het te polijsten met diamantpasta en het vervolgens te temperen bij de oorspronkelijke stooktemperatuur van het preparaat [11]). Deze methode heeft het voordeel dat de poriën duidelijk zichtbaar worden. Deze bleken vooral te zijn opgehoopt in het midden van de korrel en ook langs de begrenzingen.

Fig. 11a toont een foto van een zeer grote rechthoekige korrel waarvan de magnetisatie in het oppervlak bleek te liggen. Het is te zien dat rondom de ongeveer bolvormige poriën de zg. tandvormige gebieden („spikes") van Néel optreden; voor poriën die niet door een wand doorsneden worden, is dit het wandenpatroon dat correspondeert met de kleinste demagnetisatie-energie. Een aantal van deze poriën met „tanden" vindt men weergegeven in de schets (fig. 11*b*). De goed gedefinieerde wand in deze korrel bestaat uit een aantal gedeelten van zg. 180°-wanden — dat zijn wanden die domeinen scheiden waarvan de magnetisaties een hoek van 180° met elkaar maken — die verbonden worden door korte stukken van 71°- of 109°-wanden; men kan dit afleiden uit de hoek die de delen met elkaar maken. Meestal vonden we in de korrels een ingewikkelder wandpatroon, maar dit bestond toch steeds uit 180°-wanden te zamen met korte „sluitgebieden".

Wanneer het veld langzaam werd gevarieerd met een amplitude van 240 A/m (3 Oe), bleek dat de wandoppervlakte inderdaad een maximumwaarde passeerde bij een veld dat ongeveer gelijk was aan de coërcitie van het materiaal.

Het variëren van de wandoppervlakte brengt geen ernstige wijziging in het voorgestelde model. De veronderstellingen van het rechthoekig zijn van de hysteresislus van iedere korrel en betreffende de oriëntatie van de magnetisatievectoren blijven geoorloofd. Theoretisch is het gevolg van de toeneming van de wandoppervlakte dat de kanten van de hysteresislus van het polykristallijne materiaal steiler zullen verlopen.

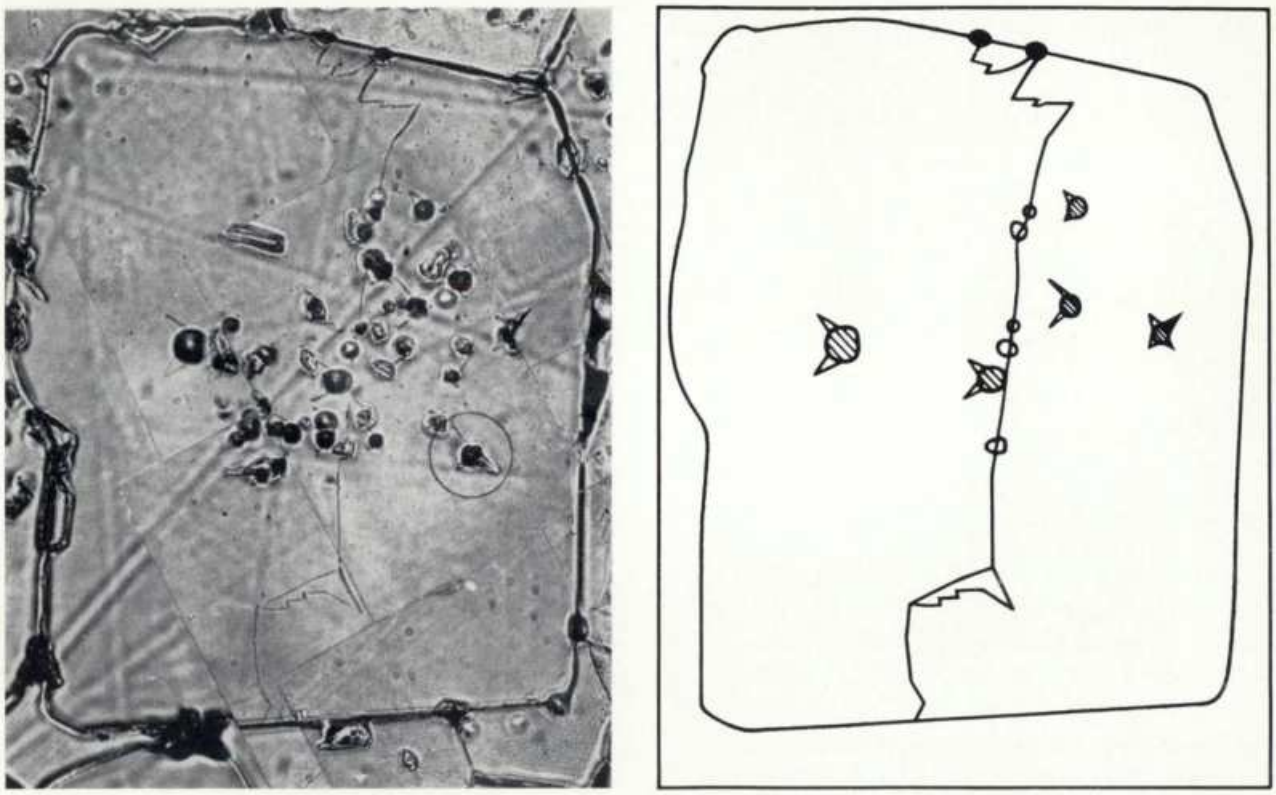
Duidelijk is gebleken dat, zoals in het aangehaalde artikel [1]) reeds werd verondersteld, de poriën een grote rol spelen bij het beletten van de vrije beweging van de wanden. In *fig. 12* is een wand zichtbaar die de omcirkelde porie van fig. 11 pas-

[9]) J. R. Chamberlain, Proc. Phys. Soc. (Londen) **78**, 819, 1961.

[10]) J. E. Knowles, Proc. Phys. Soc. (Londen) **78**, 233, 1961.
[11]) D. J. Craik, Brit. J. appl. Phys. **11**, 310, 1960.

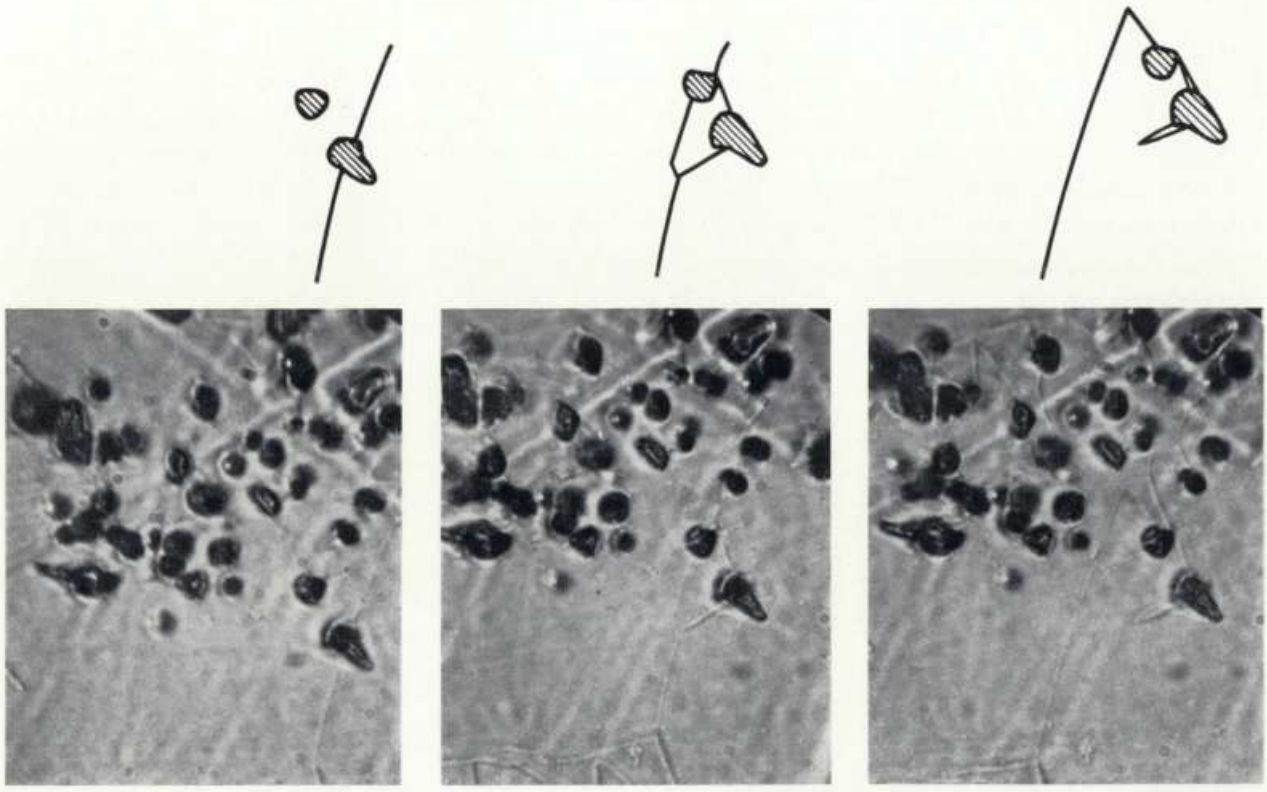
Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023



a *b*

Fig. 11. *a*) Mozaïekfoto van een korrel van mangaan-magnesiumferriet, die doorsneden wordt door een 180°-wand en waarin zich enige poriën bevinden die omringd worden door de zg. tandvormige gebieden van Néel. Ter verduidelijking zijn wand en poriën geschetst in *b*.



a *b* *c*

Fig. 12. Stadia van de beweging van een wand bij het passeren van de in fig. 11 omcirkelde porie.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

seert. Aanvankelijk liep de wand dwars door de porie heen (fig. 12*a*), waarbij de demagnetisatie-energie van de porie dus sterk was gereduceerd. Nadat het preparaat werd blootgesteld aan een toenemend veld, boog de wand eerst om de porie heen en vormde vervolgens de karakteristieke configuratie die het eerst door Néel [12]) is beschreven (fig. 12*b*; zie ook de schets). Toen het veld sterker werd gemaakt dan 152 A/m (1,9 Oe), liet de wand los van de porie met achterlating van tandvormige gebieden (fig. 12*c*). De foto's laten ook zien dat de wand sterk gekoppeld was met de korrelgrens en in het bijzonder met de poriën daarin.

Bepaling van de wandsnelheid

De schakeltijd van een ferriet met rechthoekige hysteresislus, dat is dus de tijd waarin de magnetisatie van richting omgekeerd kan worden door een veldimpuls, wordt bepaald door de snelheid waarmee de wanden bewegen en door de gemiddelde afstand welke zij moeten afleggen [13]). Metingen van de snelheid van wanden zijn vroeger gedaan aan monokristallen. Met behulp van de techniek der poederpatronen is het echter ook mogelijk een schatting te maken van de wandsnelheid in één enkele korrel van een polykristallijn preparaat [10]). We hebben een dergelijk onderzoek gedaan aan een korrel met een eenvoudig wandpatroon en met een oriëntatie overeenkomend met die van fig. 6. Deze korrel bevond zich in het oppervlak van een kleine ring (diameter 3 mm) dat geprepareerd was volgens de eerste der bovengenoemde methodes (persen met gepolijste matrijs). Deze ring werd blootgesteld aan één enkele veldimpuls van gegeven duur en hoogte, en de afstand die de wand als gevolg van deze impuls aflegde, werd waargenomen. Deling van deze afstand door de impulsduur leverde de wandsnelheid die met de desbetreffende impulshoogte correspondeerde. Het is duidelijk dat deze methode niet bijzonder nauwkeurig is; men moet zekere voorzorgen nemen om grove fouten te vermijden. Een serie metingen aan verschillende korrels gaf een spreiding in de berekende wandsnelheden van ongeveer een factor 3. De meest consistente reeks waarnemingen leverde voor het verband tussen de snelheid v (cm/s) en het veld H (A/m) de formule:

$$v = 12\ (H - 50).$$

Deze betrekking wordt voorgesteld door de rechte in *fig. 13*. De term 50 A/m (0,62 Oe) in de factor tussen haakjes kan worden beschouwd als de coërcitie van de korrel.

Een bevestiging van deze resultaten is verkregen uit andere dynamische metingen aan hetzelfde materiaal volgens een geheel andere methode [14]). De schakeltijd die correspondeert met de voor de korrel gevonden wandsnelheid, is van dezelfde orde van grootte als die welke voor het gehele materiaal werd gevonden.

Discussie

Voor het verkrijgen van een grote remanentie moet, zoals vroeger is beweerd, de kristalanisotropie de spannings- en vormanisotropie overheersen. Verder zullen voor het verkrijgen van een rechthoekige hysteresislus de individuele korrels in het gemiddelde rechthoekige lussen moeten hebben, met een niet te grote spreiding in de coërcitie. Is aan de eerste voorwaarde niet voldaan, dan zal de remanentie kleiner zijn en krijgt men een lus met lange „staarten". Is aan die voorwaarde wel voldaan, maar is er een grote spreiding in de coërcitie van de verschillende korrels, dan wordt een lus verkregen met afgeronde „knieën" en minder steile flanken. Deze opmerkingen gelden echter alleen voor de zg. intrinsieke lus van het materiaal. Dit is de hysteresislus die men experimenteel zou verkrijgen wanneer men werkte met een ring die in de radiale rich-

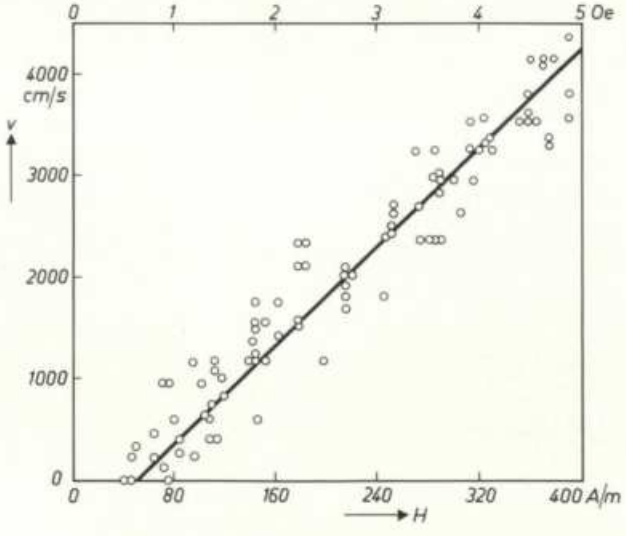


Fig. 13. De wandsnelheid v, berekend uit directe metingen aan één korrel, als functie van het aangelegde veld H.

[12]) L. Néel, Cah. Phys. no. 25, 1944.

[13]) Bij een sterke veldimpuls kan de magnetisatie ook omkeren door draaiing binnen ieder domein, zonder dat de wanden zich verplaatsen. Zie b.v. F. B. Humphrey en E. M. Gyorgy, J. appl. Phys. **30**, 935, 1959.

[14]) J. Roche (Southampton University), particuliere mededeling.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

ting uiterst dun was. Werkt men met een dikke ring, dan doet zich de invloed gevoelen van het feit dat H met toenemende r afneemt; in de praktijk wordt H nl. opgewekt door een stroom die vloeit in een rechtlijnige geleider die in de as van de ring geplaatst is. Door dit effect wordt de rechthoekigheid slechter.

De hierboven beschreven experimenten maken het waarschijnlijk dat de coërcitie van de korrels in hoofdzaak te danken is aan de poriën. Volgens een ruwe schatting bevatten de gewone mangaan-magnesiumferrieten 20 tot 200 poriën per korrel. Deze getallen zijn niet in strijd met het bovengenoemde aantal van 20 hindernissen dat een wand ontmoet gedurende het omkeerproces van de magnetisatie. Het is duidelijk dat de wand in bepaalde posities misschien slechts één porie zal snijden, d.w.z. dat één porie fungeert als één kleine hindernis, maar in andere posities kan de wand verschillende poriën tegelijkertijd snijden, die dan gezamenlijk werken als één grote hindernis. Hierbij is natuurlijk aangenomen dat één enkele porie de beweging van de gehele wand kan verhinderen. Dit laatste is zeer waarschijnlijk het geval, omdat de kristalanisotropie voor mangaan-magnesiumferrieten vrij groot is [9]) — ongeveer 5×10^4 erg/cm^3 —, waardoor het buigen van een wand energetisch zeer ongunstig is. Daar de coërcitie van een korrel slechts zwak varieert met het aantal hindernissen (aangenomen dat er 20 of meer per korrel zijn), zou ook een spreiding in de korrelgrootte in eerste benadering geen invloed hebben op de rechthoekigheid.

Toch is er reden om aan te nemen dat voor het verkrijgen van ferrieten die qua rechthoekigheid en schakeltijd optimaal zijn, een min of meer uniforme korrelgrootte noodzakelijk is. Enerzijds wenst men een korte schakeltijd. Deze tijd is korter naarmate de wandafstand kleiner is. De wandafstand varieert volgens een geïdealiseerd model slechts met de wortel van de korrelgrootte [15]), en men moet de afmetingen van de korrels dus sterk verkleinen om op dit punt een aanmerkelijke winst te boeken. Dit echter bedreigt de rechthoekigheid: zeer kleine korrels bevatten te weinig hindernissen dan dat de eerder genoemde „gemiddelde" hysteresislus rechthoekig kan zijn. Er is dus een optimale korrelgrootte en men verkrijgt het beste resultaat als alle korrels ongeveer deze grootte hebben. Vermoedelijk is de optimale korrelgrootte die waarbij de korrels één of twee wanden hebben. Het is dan ook niet verrassend dat men in commerciële ferrieten met rechthoekige lus korrels vindt die één tot vier wanden bevatten van het type van fig. 5.

De andere factor die de schakeltijd bepaalt, is de wandsnelheid. Deze is omgekeerd evenredig met een viskeuze dempingsfactor. De aard van deze demping is nog niet geheel begrepen, maar heeft te maken met de demping van de ferromagnetische resonantie. Verder is de genoemde dempingsfactor evenredig met $\sqrt{K}$, waarin K de kristalanisotropie is [16]). De wandsnelheid zou dus vergroot kunnen worden door K te verkleinen, maar dit zou een fatale uitwerking op de rechthoekigheid hebben, tenzij de spannings- en de vormanisotropie eveneens konden worden verminderd. Het is op het ogenblik dus moeilijk te zien hoe een aanzienlijke verbetering in de karakteristieken van materialen met rechthoekige lus zou kunnen worden verkregen.

Ten slotte zij opgemerkt dat het van groot belang zou zijn indien een materiaal kon worden verkregen, met een voor ferrieten met rechthoekige lus gebruikelijke samenstelling, dat geheel vrij zou zijn van poriën. Op grond van de in dit artikel beschreven theorieën zou een dergelijk materiaal een grote remanentie hebben en een coërcitie die veel kleiner is dan die van het normale produkt. De hysteresislus zou niet erg rechthoekig zijn, maar de schakeltijd zou zeer kort zijn, doordat de beweging van de wanden niet door poriën zou worden gehinderd.

Samenvatting. Door experimenten werd bevestigd dat voor het optreden van een rechthoekige hysteresislus in een ferriet nodig is, dat de voorkeursrichting van de magnetisatie in iedere korrel van het ferriet bepaald wordt door de kristalanisotropie, en niet door de spannings- of vormanisotropie. Een studie van wandpatronen, verkregen met de poedertechniek van Bitter, heeft geleid tot een model voor het proces van de omkering van de magnetisatie. Hierbij wordt verondersteld dat de hysteresislus van iedere korrel rechthoekig is, en dat de coërcitie op willekeurige wijze van korrel tot korrel varieert. Voor een rechthoekige lus is het gewenst dat alle korrels ongeveer gelijke coërcitie bezitten. Uit een verdere bestudering van de wandbewegingen onder invloed van een magnetisch veld bleek, dat de poriën in het materiaal als hindernissen werken voor de vrije beweging van de wanden; de poriën bepalen derhalve in hoofdzaak de coërcitie. In één korrel werd de wandsnelheid als functie van het aangelegde veld direct bepaald, en deze kwam overeen met de waarde die men uit de schakeltijd van het gehele preparaat kan afleiden.

[15]) C. Kittel, Rev. mod. Phys. **21**, 541, 1949.

[16]) J. K. Galt, Phys. Rev. **85**, 664, 1952.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

WATERSTOF IN IJZER EN STAAL

II. BREUKVORMING

door J. D. FAST *) en D. J. van OOIJEN *). 539.42:546.11:669.14

Uit het eerste deel van dit artikel is reeds duidelijk geworden dat waterstof in ijzer en staal diverse schadelijke effecten kan teweegbrengen. Bij emailleren van ijzer kan waterstof de oorzaak zijn van het springen van de emaillaag en bij beitsen kan binnengedrongen waterstof blazen aan het oppervlak doen ontstaan. Onderstaand tweede deel geeft een inzicht in het optreden van — in de praktijk soms zeer gevaarlijke — breuken onder invloed van waterstof.

Over het ontstaan van breuken

In een metaal dat plastisch gedeformeerd wordt, ontstaan niet alleen roosterstoringen in de vorm van dislocaties en puntfouten, maar ook kiemen van scheuren, die onder ongunstige omstandigheden tot echte scheuren kunnen uitgroeien. Over het mechanisme van de vorming van deze kiemen bestaan verschillende theorieën. Zij hebben het gemeenschappelijke kenmerk dat elke scheurkiem ontstaan gedacht wordt door opeenhoping en samenvloeiing van een aantal dislocaties onder invloed van uitwendige schuifspanningen. In het beeld dat Zener en Stroh [1]) van dit proces geven, lopen de dislocaties, die zich langs een glijvlak bewegen, vast tegen een of ander obstakel (kristalgrens of insluitsel). De dislocaties aan de kop van zo'n opeengehoopte groep ondervinden een grote druk van de nakomende dislocaties. Zij kunnen daardoor zo dicht op elkaar worden gedrukt dat zij samensmelten tot een enkele dislocatie met grote burgersvector (zie *fig. 1*). Heeft de burgersvector een bepaalde grootte overschreden, dan is er een wigvormige holte ontstaan, die als scheurkiem kan fungeren.

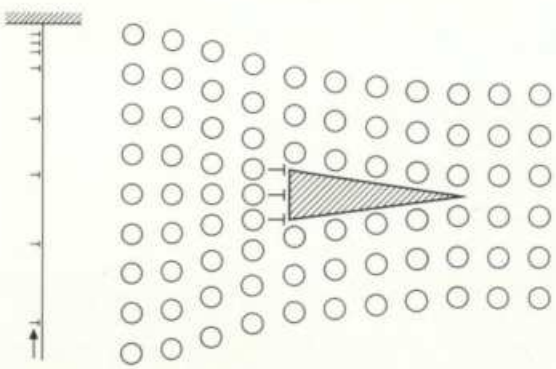


Fig. 1. Ter illustratie van het mechanisme van de vorming van een scheurkiem, voorgesteld door Zener en Stroh [1]). De dislocaties bewegen zich in de pijlrichting langs een glijvlak (links), en de voorste ervan zijn tot staan gebracht tegen een obstakel (insluitsel of kristalgrens). Onder de druk van de nakomende dislocaties zijn er drie samengesmolten, waardoor een wigvormige holte — de scheurkiem — is ontstaan (rechts).

Voor ijzer heeft Cottrell [2]) aan een enigszins ander mechanisme gedacht, nl. aan dislocaties die zich langs *twee elkaar snijdende* glijvlakken naar elkaar toe bewegen en langs de snijlijn met elkaar samenvloeien. Op die wijze ontstaat een wigvormige opening in een splijtrichting (zie *fig. 2*). Deze wigvormige opening zal groter zijn naarmate meer dislocaties bij de samenvloeiing zijn betrokken [3]).

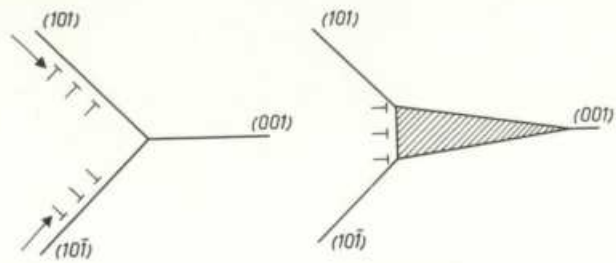


Fig. 2. Volgens Cottrell [2]) ontstaan in ijzer scheurkiemen in {100}-vlakken (de splijtvlakken) door samensmelting van dislocaties die zich langs twee snijdende {110}-vlakken (de glijvlakken) naar elkaar toe bewegen.

Over de factoren die bij het uitgroeien van een scheurkiem tot een scheur een essentiële rol spelen, bestaan eveneens verschillende theorieën. De vorming van een scheurkiem gaat steeds gepaard met het ontstaan van grote spanningen in zijn omgeving. Hoe groter deze spanningen worden, des te groter is natuurlijk de kans dat de scheurkiem tot een macroscheur uitgroeit. Van invloed hierop is

*) Philips' Natuurkundig Laboratorium, Eindhoven.

[1]) C. Zener, Fracturing of metals, Amer. Soc. Metals, Cleveland (Ohio) 1948, blz. 3-31; A. N. Stroh, Adv. Phys. **6**, 418, 1957.

[2]) A. H. Cottrell, Trans. AIME **212**, 192, 1958; zie ook zijn artikel in het congresboek „Fracture", Proc. internat. conf. on the atomic mechanisms of fracture, Swampscott (Mass.) 1959.

[3]) Voor een verfijning van deze theorie verwijzen we naar A. W. Sleeswijk, Twinning and the origin of cleavage nuclei in α-iron, Acta metallurgica **10**, 803-812, 1962 (no. 9).

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

o.m. het gedrag van de in de omgeving aanwezige dislocatiebronnen. Gaat de activering van de bronnen betrekkelijk gemakkelijk, dan zal de plastische deformatie voortschrijden en zullen de spanningen afnemen voordat zich macroscheuren hebben kunnen vormen. Zijn de bronnen echter sterk door vreemde atomen verankerd, dan bestaat de kans dat de bronnen niet tijdig actief worden en er scheurvorming optreedt. Het is bekend dat stikstof en koolstof op deze wijze verbrossend kunnen werken. Men heeft verondersteld dat ook waterstof aldus zijn verbrossende werking in staal uitoefent.

Behalve deze hypothese zijn nog twee andere van belang. In deel I van dit artikel [4]) is reeds besproken dat indien ijzer of staal oververzadigd is met waterstof, er zich moleculaire waterstof van hoge druk kan vormen in microholten van het metaal. Naar men veronderstelt, zou een dergelijke H_2-vorming ook kunnen plaatsvinden in elke scheurkiem. De hierdoor optredende inwendige druk vergroot de kans op een catastrofale groei van de kiem tot een macroscheur.

Als derde mogelijkheid heeft men gedacht aan een adsorptie-effect. Door adsorptie van waterstof wordt de oppervlakspanning van het ijzer enigszins verlaagd, waardoor de vorming van nieuwe oppervlakken — i.c. de groei van de scheurkiem tot macroscheur — minder energie kost.

De vraag komt nu naar voren *in welke mate* de drie genoemde effecten van waterstof een bijdrage tot de verbrossing van staal zouden kunnen leveren. Mede om deze vraag te beantwoorden, hebben we de elektrische weerstand bepaald van ijzerdraad voor en na belading met waterstof. Naar we mogen aannemen, hangt de elektrische weerstand van waterstofhoudend ijzerdraad af van de vorm waarin de waterstof in het ijzer voorkomt — dus of deze interstitieel is opgelost, al dan niet gebonden is aan dislocaties enz. Om storende invloeden van insluitsels en andere verontreinigingen te vermijden, zijn we steeds uitgegaan van zeer zuiver ijzer [5]).

De resultaten van dit onderzoek, dat in het nu volgende hoofdstuk besproken wordt, blijken niet alleen tot belangrijke conclusies te leiden aangaande de wijze waarop waterstof zijn verbrossende werking in staal uitoefent, doch tevens nieuw licht te werpen op het werk van andere onderzoekers. In het laatste hoofdstuk volgt een bespreking van de consequenties van het gevondene, waarbij o.a. de invloed wordt nagegaan van de vervormingssnelheid en van de temperatuur op de kans op breken, en waarbij tevens de zo gevreesde vertraagde breukvorming aan de orde komt.

Gevolgen van een elektrolytische belading van ijzer met waterstof

Het is bekend dat de soortelijke elektrische weerstand van ijzer dat zowel dislocaties als koolstofatomen bevat, groter is in de toestand waarin deze „imperfecties" gescheiden voorkomen dan in de toestand waarin zij aan elkaar gebonden zijn [6]).

Aanvankelijk schenen onze metingen van de elektrische weerstand van elektrolytisch met waterstof beladen draden van zuiver ijzer (soms vooraf-

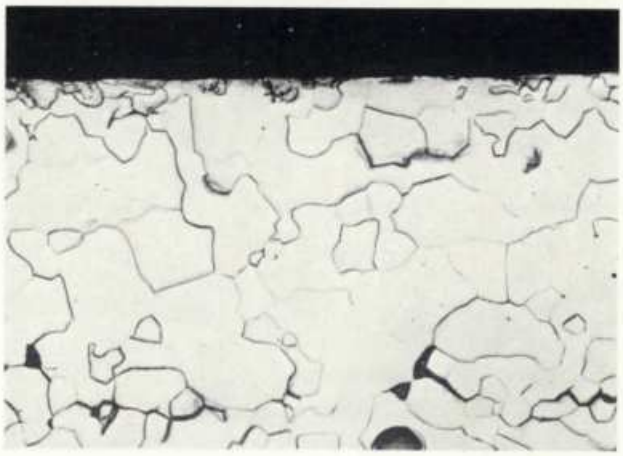


Fig. 3. Zachtgegloeid ijzerdraad na elektrolytische belading met waterstof. Er zijn scheuren ontstaan aan kristalgrenzen ten gevolge van de vorming van moleculaire waterstof van hoge druk. De scheuren en kristalgrenzen zijn zichtbaar gemaakt door een lengtedoorsnede te polijsten en te etsen. De vergroting is 100×.

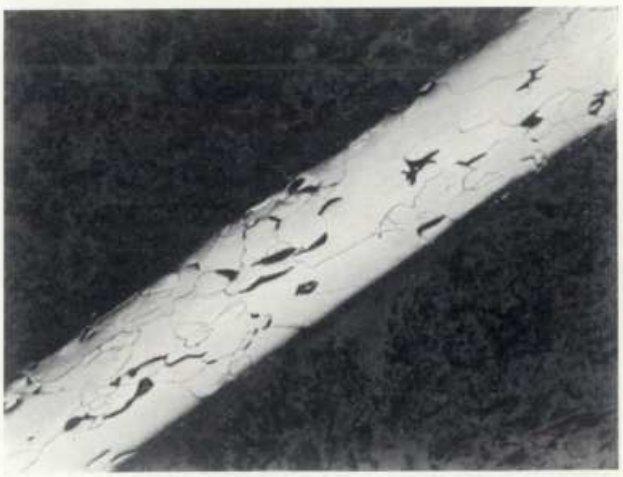


Fig. 4. Koudgedeformeerd ijzerdraad na elektrolytische belading met waterstof. De gevormde scheuren, op dezelfde wijze zichtbaar gemaakt als in fig. 3, liggen hier voornamelijk parallel met de draadas. De vergroting is 50×.

[4]) J. D. Fast en D. J. van Ooijen, Waterstof in ijzer en staal, I. Oplossing en afscheiding, Philips techn. T. **24**, 220-227, 1962 (no. 7).

[5]) Vervaardigd op de wijze, beschreven in J. D. Fast, A. I. Luteijn en E. Overbosch, Philips techn. T. **15**, 73, 1953.

[6]) A. B. Bhatia, Proc. Phys. Soc. **B 62**, 229, 1949; A. H. Cottrell en A. T. Churchman, J. Iron Steel Inst. **162**, 271, 1949.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

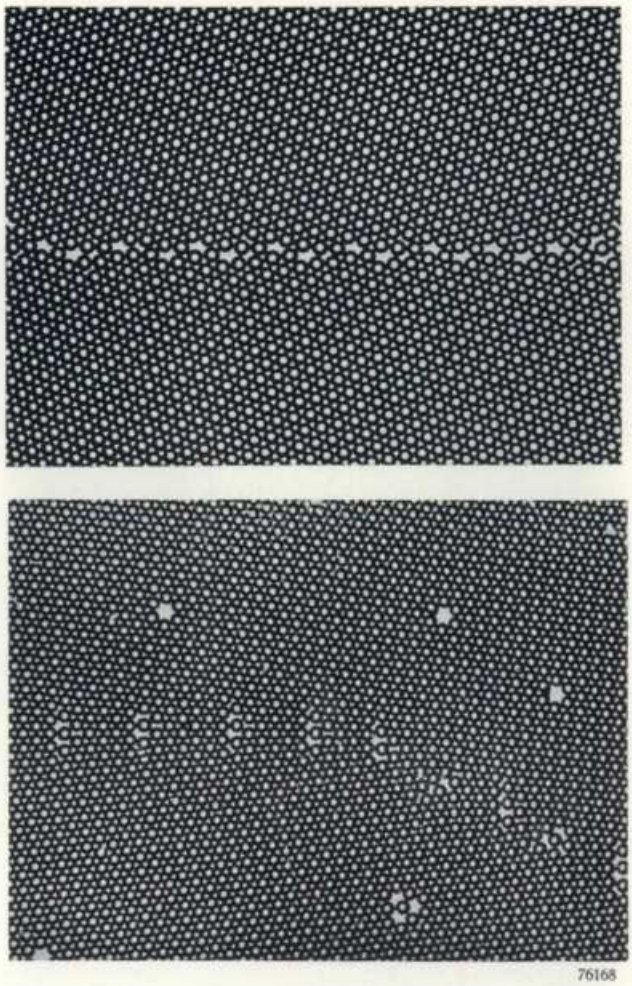


Fig. 5. *a*) Model van een zg. grote-hoek-korrelgrens, verkregen met behulp van zeepbellen. Het betreft hier een grens tussen twee „kristallen" met betrekkelijk groot verschil in oriëntatie. Het wordt waarschijnlijk geacht dat in de holten aan zulke grenzen in waterstofhoudend ijzer moleculaire waterstof wordt gevormd.
b) Het is met behulp van deze methode ook eenvoudig om twee „kristallen" met kleiner verschil in oriëntatie bijeen te brengen. Het verschil wordt dan overbrugd door een reeks dislocaties. (Ontleend aan W. M. Lomer en J. F. Nye, Proc. Roy. Soc. (Londen) **A 212**, 576, 1952.)

gegaan door een plastische deformatie) eveneens te wijzen op een sterke wisselwerking met dislocaties. Maar bij nader onderzoek kwam een complicerende factor aan het licht, nl. dat het beladen met waterstof tot macroscopisch meetbare, blijvende, dimensieveranderingen van de draden leidt [7]). Met de microscoop is vastgesteld dat deze dimensieveranderingen worden veroorzaakt door microholten en -scheuren langs de kristalgrenzen (zie *figuren 3* en *4*). Hun ontstaan kan niet anders worden verklaard dan door de vorming van H_2-moleculen aan deze grenzen, waardoor plaatselijk gasdrukken ontstaan die de cohesievastheid overschrijden. Deze vorming van H_2-moleculen moet vooral worden verwacht aan de grote-hoek-korrelgrenzen, d.w.z. aan de grenzen tussen kristallen die veel in oriëntatie verschillen. *Fig. 5a* vertoont een model van een dergelijke grens; fig. 5*b* vertoont een model van een grens tussen kristallen die weinig in oriëntatie verschillen.

Beschrijving en discussie van enkele eigen experimenten

In *fig. 6* zijn voor twee ijzerdraden (dezelfde die in de figuren 3 en 4 zijn afgebeeld) de bij 77 °K gemeten relatieve weerstandstoenemingen $(\Delta R/R)_{77}$ gegeven als functie van de tijd van belading (bij kamertemperatuur). De ene draad was een zachtgegloeide draad van 0,5 mm diameter, de andere een draad die bij kamertemperatuur was getrokken van 0,5 mm tot 0,3 mm diameter. De dislocatiedichtheid in de laatste („koudgedeformeerde") draad was aanzienlijk groter dan in de zachtgegloeide (door koudeformeren worden nl. dislocaties geïntroduceerd, door zachtgloeien daarentegen juist uitgedreven). Het uiteindelijk opgenomen percentage waterstof, dat door vacuümextractie is bepaald, bedroeg voor beide draden ca. 0,1 at.%.

Uit fig. 6 blijkt dat de toeneming van de weerstand van de zachtgegloeide draad vele malen groter is dan die van de koudgedeformeerde draad. Zolang we nog niet op de hoogte waren van de vorming van microscheuren langs kristalgrenzen, lag het voor de hand deze waarnemingen op dezelfde wijze te

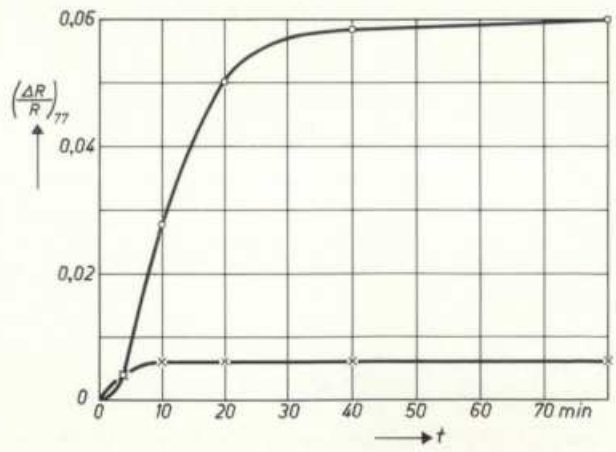


Fig. 6. De relatieve weerstandsverandering $(\Delta R/R)_{77}$ als functie van de beladingstijd t, voor zachtgegloeid en koudgedeformeerd ijzerdraad bij 77 °K (resp. open cirkels en kruisjes). De veel kleinere weerstandstoeneming bij de koudgedeformeerde draad blijkt niet zo zeer verband te houden met een wisselwerking van waterstof en dislocaties, zoals wij aanvankelijk dachten, maar met de ontstane microscheuren, zichtbaar in fig. 3 en 4.
De diameter van de eerste draad bedroeg 0,5 mm; de tweede draad was getrokken van 0,5 tot 0,3 mm diameter. De belading geschiedde bij kamertemperatuur en bij een constante stroomdichtheid. De uiteindelijk opgenomen hoeveelheid waterstof bedroeg ongeveer 10^{-3} at. H/at. Fe.

[7]) Voor een uitvoeriger beschrijving van deze experimenten zie: D. J. van Ooijen en J. D. Fast, Acta metallurgica, verschijnt binnenkort.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

interpreteren als soortgelijke resultaten die bij aanwezigheid van koolstof in plaats van waterstof zijn gevonden. Onze aanvankelijke conclusie was derhalve: de soortelijke weerstand neemt toe als gevolg van interstitieel opgeloste waterstof, en deze toeneming is geringer naarmate meer van de opgeloste waterstof aan dislocaties gebonden wordt.

Echter, nadat we ontdekt hadden dat er door de belading met waterstof dimensieveranderingen optreden, werd het duidelijk dat deze conclusie onhoudbaar is. Aangezien de dimensieveranderingen evenzeer van invloed zullen zijn op de weerstand als de eventueel opgeloste waterstof, moeten we uit de gevonden resultaten eerst *de invloed van de dimensieveranderingen elimineren*.

Voor de weerstand R van een draad geldt de formule:

$$R = \varrho \frac{l}{A}, \quad \ldots\ldots\ (1)$$

waarin ϱ de soortelijke weerstand, l de lengte en A de doorsnede van de draad is. Het nog herhaaldelijk voorkomende quotiënt l/A zullen we in het vervolg afkorten met G (van „geometrie"). Na het beladen kan de toegenomen weerstand worden geschreven als:

$$R + \Delta R = (\varrho + \Delta\varrho)(G + \Delta G). \quad \ldots\ (2)$$

Voor de relatieve weerstandstoeneming geldt dan:

$$\Delta R/R = \Delta\varrho/\varrho + \Delta G/G. \quad \ldots\ (3)$$

Het blijkt mogelijk de twee bijdragen $\Delta\varrho/\varrho$ en $\Delta G/G$, waaruit de relatieve weerstandstoeneming is samengesteld, afzonderlijk te bepalen, nl. door de weerstandsmetingen bij twee temperaturen zowel voor als na het beladen uit te voeren. De aldus voor een temperatuur van 77 °K bepaalde waarden $\Delta G/G$ en $(\Delta\varrho/\varrho)_{77}$ vindt men in *tabel I*.

Hier volgt het bewijs voor het bovenstaande. Vóór het beladen geldt voor metingen bij de temperaturen T_1 en T_2 de vergelijking:

$$R(T_1) - R(T_2) = \{\varrho(T_1) - \varrho(T_2)\}G. \quad \ldots\ (4)$$

waarbij G als onafhankelijk van de temperatuur wordt beschouwd. Dit is geoorloofd omdat de verandering die G bij de overgang van T_2 (ca. 77 °K) naar T_1 (ca. 300 °K) door de thermische uitzetting ondergaat, zeer klein is vergeleken met de verandering van G die als gevolg van de belading met waterstof optreedt. Na de belading van de draad met waterstof geldt:

$$R'(T_1) - R'(T_2) = \{(\varrho + \Delta\varrho)_{T_1} - (\varrho + \Delta\varrho)_{T_2}\}(G + \Delta G). \quad (5)$$

Volgens de regel van Matthiessen is de toeneming van de soortelijke weerstand van een metaal, veroorzaakt door vreemde atomen en andere rooster-imperfecties (dislocaties, vacatures, enz.), onafhankelijk van de temperatuur. Nemen we aan dat deze regel ook op het hier beschouwde geval van toepassing is (in het geciteerde artikel [7]) tonen wij aan dat dit inderdaad het geval is), dan gaat (5) over in

$$R'(T_1) - R'(T_2) = \{\varrho(T_1) - \varrho(T_2)\}(G + \Delta G). \quad \ldots\ (6)$$

Deling van (4) op (6) geeft:

$$\frac{R'(T_1) - R'(T_2)}{R(T_1) - R(T_2)} = 1 + \frac{\Delta G}{G}. \quad \ldots\ (7)$$

$\Delta G/G$ kan dus uit de meetresultaten worden berekend. Aangezien $\Delta R/R$ gemeten is, kan vervolgens $\Delta\varrho/\varrho$ met behulp van vergelijking (3) worden gevonden.

In werkelijkheid vindt de bepaling van $\Delta G/G$ en $\Delta\varrho/\varrho$ op een iets andere wijze plaats, aangezien het moeilijk is, na het beladen precies dezelfde temperaturen T_1 en T_2 in te stellen als vóór het beladen; we verwijzen hiervoor naar [7]).

Vergeleken met fig. 6, geeft tabel I een veel minder sterke aanwijzing voor het bestaan van een wisselwerking tussen waterstof en dislocaties. We zien immers uit tabel I dat het verschil in weerstandstoeneming tussen beide draden niet in de eerste plaats voortspruit uit een verschil in de soortelijke weerstand, maar vooral het gevolg is van het verschil in de dimensieveranderingen ($\Delta G/G$). Dit verschil laat zich verklaren uit de andere oriëntatie van de microscheuren in de koudgedeformeerde draad ten opzichte van die in de zachtgegloeide draad. Door het trekken zijn de kristalgrenzen van de eerste draad ongeveer parallel met de draadrichting komen te liggen en zo ook de meeste microscheuren die na het beladen met waterstof aanwezig zijn. Men ziet dat in fig. 4, die een langsdoorsnede van de koudgedeformeerde draad na het beladen geeft. In de zachtgegloeide draad is de oriëntatie van de scheurtjes ten opzichte van de draadas willekeurig (fig. 3), waardoor hun invloed op de weerstand veel groter is.

Na eliminatie van de invloed van de dimensieveranderingen resteert er nog een betrekkelijk klein verschil in $(\Delta\varrho/\varrho)_{77}$ tussen beide draden, dat aan de bedoelde wisselwerking tussen waterstof en dislocaties zou kunnen worden toegeschreven. Het volgende door ons uitgevoerde experiment maakt ook dit weinig waarschijnlijk.

Wij hebben de zachtgegloeide draad uit het vorige experiment 24 uur bij kamertemperatuur laten

Tabel I. Relatieve toeneming van de weerstand van zuiver ijzer door beladen met waterstof (1 uur in 0,1 n H_2SO_4 met 50 mg/liter As_2O_3 ter bevordering van de waterstofopneming, bij een stroomdichtheid van 0,12 A/cm²) bij een zachtgegloeide en bij een koudgedeformeerde draad. $(\Delta R/R)_{77}$ is de totale verandering bij 77 °K, $\Delta G/G$ is de bijdrage als gevolg van dimensieveranderingen, $(\Delta\varrho/\varrho)_{77}$ is de bijdrage als gevolg van veranderingen in de soortelijke weerstand.

	$(\Delta R/R)_{77}$ %	$\Delta G/G$ %	$(\Delta\varrho/\varrho)_{77}$ %
zachtgegloeid	5,40	4,27	1,08
koudgedeformeerd	0,86	0,37	0,49

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

liggen. Hierbij verloor de draad 95% van de opgenomen hoeveelheid waterstof *zonder dat* $(\Delta\varrho/\varrho)_{77}$ *noemenswaard veranderde*. Aangezien op deze wijze zonder twijfel die waterstof uit de interstities verdwijnt die niet aan dislocaties gebonden is, mocht worden verwacht dat $(\Delta\varrho/\varrho)_{77}$ hierdoor sterk zou verminderen. Pas door een verwarming van de draad gedurende twee uur op 350 °C nam $(\Delta\varrho/\varrho)_{77}$ af van 1,1% (tabel I) tot 0,6%. Echter, onder zulke omstandigheden wordt ditzelfde effect gevonden indien men in plaats van de met waterstof beladen draad een geheel waterstofvrije draad onderzoekt die zodanig plastisch is gedeformeerd dat een zelfde waarde van 1,1% voor $(\Delta\varrho/\varrho)_{77}$ verkregen is.

De verhoogde waarde van de soortelijke weerstand die na beladen met waterstof wordt gemeten, lijkt derhalve niet zozeer te worden veroorzaakt door opgeloste waterstof: zij moet veeleer worden toegeschreven aan de plastische deformatie van het rooster in de omgeving van de ontstane microscheuren. Dit effect zal, naar men kan aanvoelen, het sterkst tot uiting komen bij de zachtgegloeide draad, waarin vóór het beladen zoveel minder dislocaties aanwezig zijn dan in de koudgedeformeerde draad. Zo kan het verschil in $(\Delta\varrho/\varrho)_{77}$ tussen beide draden bevredigend verklaard worden, al mag niet geheél uitgesloten worden, dat ook opgeloste waterstof, maar dan slechts op onbetekenende wijze, hierbij een rol speelt.

Geven wij ten slotte nog eens aandacht aan de weerstandstoeneming als gevolg van de dimensieveranderingen. Deze berust op het feit dat een gedeelte van het ijzer vóór en achter een holte (in de stroomrichting gezien) geen stroom voert. Voor bolvormige holten volgt deze „schaduwwerking" uit berekeningen van Landauer [8]). Het blijkt dat de weerstand van een draad die een relatief volume $\Delta V/V$ aan bolvormige holten bevat, gegeven wordt door:

$$R + \Delta R = \varrho G \left(1 + 1{,}5 \frac{\Delta V}{V}\right). \quad . \; . \quad (8)$$

Door vergelijking met formule (2) — waarbij $\Delta\varrho = 0$ te stellen is, omdat we nu alleen een dimensieverandering beschouwen — volgt:

$$\frac{\Delta G}{G} = 1{,}5 \frac{\Delta V}{V}. \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (9)$$

Nemen we aan dat we deze vergelijking mogen gebruiken om het totale holtevolume in de zachtgegloeide draad te berekenen, dan vinden we met behulp van tabel I: $\Delta V/V = (4{,}27/1{,}5)\% = 2{,}8\%$.

[8]) R. Landauer, J. appl. Phys. **23**, 779, 1952.

Uit rechtstreekse metingen van de diameter van de draad na het beladen leidt men een relatieve toeneming van het volume van 2,4% af (toeneming van de diameter 1,2%, toeneming van de lengte te verwaarlozen klein). De overeenstemming is zeer bevredigend en vormt een steun voor de gegeven interpretatie.

Experimenten van andere onderzoekers

Uit de beschreven en ook andere eigen experimenten [7]) kan worden geconcludeerd dat de weerstandsverandering van een ijzeren draad die na het beladen met waterstof wordt gemeten, niet of slechts voor een zeer gering gedeelte wordt veroorzaakt door de aanwezigheid van waterstof in de interstities. Oorzaak van de weerstandsverandering is veeleer de permanente schade die door afgescheiden moleculaire waterstof aan het metaal wordt toegebracht in de vorm van microscheuren en plastische deformatie. Geheel in overeenstemming met deze conclusie zijn röntgenografische onderzoekingen die zijn ingesteld naar de oorzaak van de verbreding van röntgendiffractielijnen na elektrolytische belading van ijzer met waterstof [9]). Gevonden is dat deze lijnverbreding geheel overeenstemt met die welke na enkele procenten koudvervorming optreedt. Ook het „herstel" van deze verbreding tijdens een verhitting op 425 °C of 475 °C verloopt in beide gevallen volgens hetzelfde patroon en met dezelfde activeringsenergie. Deze is zeer veel groter dan die van de diffusie van waterstof in ijzer, en ook dan die van de oppervlakreacties die bij het ontwijken van waterstof uit ijzer een rol spelen. Dit toont aan dat het genoemde herstel niet op de uitdrijving van waterstof berust.

Interessant is nog te vermelden dat het optreden van permanente schade in ijzer na beladen met waterstof reeds bijna dertig jaar geleden door Reber [10]) uit magnetische metingen is afgeleid. Hij belaadde platte ringen van magnetisch zacht ijzer elektrolytisch met waterstof en nam waar dat de magnetische hardheid hierdoor in aanzienlijke mate toenam (daling van de maximale permeabiliteit en de remanente magnetisatie, stijging van de coërcitiefkracht). De verandering van de magnetische eigenschappen bleef vrijwel ongewijzigd bestaan na uitdrijving van de waterstof.

Het door ons geconstateerde ontstaan van scheuren langs de kristalgrenzen van ijzer als gevolg van een elektrolytische belading met waterstof, levert ook een verklaring voor enkele merkwaardige er-

[9]) A. S. Tetelman, C. N. J. Wagner en W. D. Robertson, Acta metallurgica **9**, 205, 1961 (no. 3).

[10]) R. K. Reber, Physics **5**, 297, 1934.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

varingen van andere onderzoekers. Als voorbeeld vermelden wij een uitvoerig onderzoek van Besnard [11]). Zij belaadde ijzer elektrolytisch met waterstof vanuit een bad waaraan Na_2S was toegevoegd om de opneming van waterstof te bevorderen. Na de belading kon tot diep in het inwendige van het metaal zwavel langs de kristalgrenzen worden aangetoond. Het verschijnsel is nauwkeurig bestudeerd door de zwavel in Na_2S gedeeltelijk door een radioactief isotoop (zwavel 35) te vervangen. Een bevredigende verklaring voor het naar binnen dringen van zwavel werd echter niet gegeven. Op grond van onze eigen experimenten ligt het voor de hand te onderstellen dat in de experimenten van Besnard vloeistof van het elektrolysebad via scheuren langs de kristalgrenzen naar binnen was gedrongen.

Dat waterstof ook scheuren langs de kristalgrenzen kan doen ontstaan in technisch staal, is door Bardenheuer en medewerkers [12]) aangetoond, eveneens reeds lang geleden. Zij konden b.v. een verklaring geven van de schade die in staal ontstaat bij het solderen door dompelen in gesmolten messing (het „Tauchlöten") nadat het staal gebeitst is ten einde een schoon oppervlak te krijgen. Bij het dompelen van het staal in vloeibaar messing wordt de bij het beitsen opgenomen waterstof zo snel uitgedreven dat grote scheuren langs de kristalgrenzen ontstaan. Het messing kan hierdoor diep in het staal binnendringen (*fig.* 7).

[11]) S. Besnard, Ann. de Chimie **6**, 245, 1961; S. Besnard en J. Talbot, Colloque sur la diffusion à l'état solide, Saclay, 1958, North Holland Publ. Co., Amsterdam 1959, blz. 147.

[12]) P. Bardenheuer en H. Ploum, Mitt. K.W.I. Eisenforsch. **16**, 129 en 137, 1934; P. Bardenheuer, Metall **6**, 351, 1952.

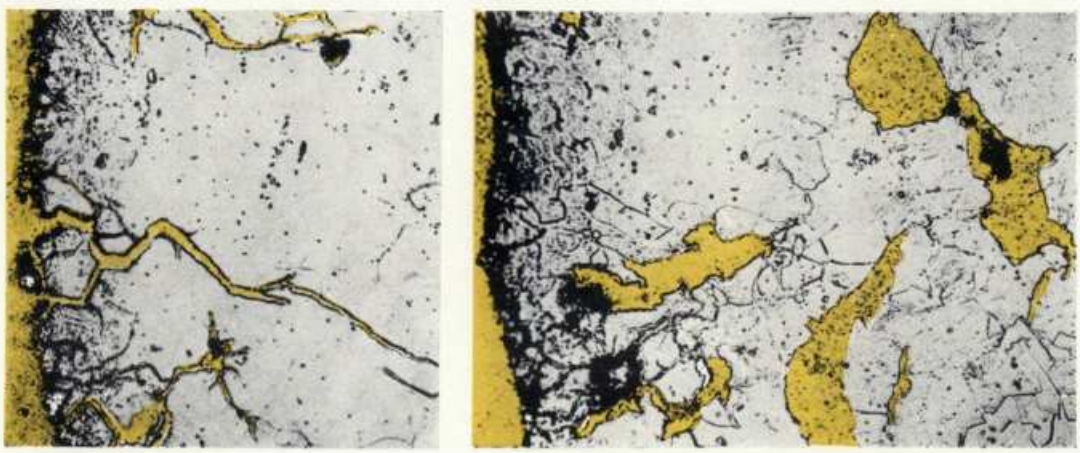
Welke conclusies mogen we nu uit het voorgaande trekken aangaande de invloed van waterstof op de verbrossing van ijzer en staal? Mogen we veronderstellen, zoals we eerder deden, dat deze verbrossing een gevolg is van de wisselwerking tussen waterstof en dislocaties? Aangezien er in onze experimenten geen aanwijzingen voor het bestaan van een sterke wisselwerking zijn gevonden, lijkt deze mogelijkheid weinig waarschijnlijk. Veeleer lijkt het vermoeden gerechtvaardigd dat de verbrossing het resultaat is van de vorming van moleculaire waterstof van hoge druk in de scheurkiemen. Deze mogelijkheid is zeer aannemelijk nu we weten dat waterstofvorming niet alleen optreedt in betrekkelijk grote inwendige holten, maar ook in de zeer kleine holten die aan de kristalgrenzen bestaan. Over de derde aangestipte mogelijkheid, nl. dat de verbrossing het gevolg is van adsorptie van waterstof, willen we hier alleen mededelen dat op diverse gronden kan worden aangetoond dat dit effect slechts gering kan zijn [13]).

De conclusie dat van de drie genoemde effecten de vorming van moleculaire waterstof in de scheurkiemen verreweg de belangrijkste is, maakt veel duidelijk wat tot dusver niet gemakkelijk kon worden begrepen.

De invloed van waterstof op de ductiliteit en op het bros breken van staal

Bevat staal geen waterstof, dan is de kans op bros breken groter naarmate de vervormingssnelheid groter en de temperatuur lager is. Dit vindt zijn verklaring in het feit dat de dislocaties in staal in de regel door vreemde atomen (b.v. stikstofato-

[13]) Zie b.v. B. A. Bilby en J. Hewitt, Acta metallurgica **10**, 587, 1962 (no. 6).



a *b*

Fig. 7. Staaldraad die na belading met waterstof gedoopt is in gesmolten messing (500× vergroot). Het (geelgekleurde) messing dringt diep in het staal door, allerlei barsten volgend (*a*), en in het inwendige gelegen holten vullend (*b*). (Overgenomen uit Bardenheuer en Ploum [12]).)

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

men) verankerd zijn, en dat het losrukken van deze dislocaties een thermisch geactiveerd proces is (vgl. met hetgeen op blz. 252 behandeld is).

Bevat het staal echter waterstof, dan kan zich een brosheid manifesteren die meer geprononceerd is naarmate (binnen zekere grenzen) de vervormingssnelheid kleiner en de temperatuur hoger is. Dit is thans begrijpelijk: wil waterstof zijn schadelijke rol kunnen vervullen door drukvorming in de scheurkiemen (die tijdens de deformatie ontstaan), dan moet de vervormingssnelheid relatief zo klein en de temperatuur relatief zo hoog zijn dat de H-atomen de gelegenheid hebben de gevormde scheurkiemen door diffusie te bereiken.

Voor een gedeelte worden deze diffunderende waterstofatomen misschien zelfs pas gevormd tijdens de plastische deformatie, uit waterstofmoleculen die zich voordien in poriën of andere fouten hadden afgescheiden. Voor deze opvatting pleiten experimenten van Hofmann en medewerkers [14]) over de ductiliteit van ongelegeerd staal (0,22% C) in lucht en in waterstof. Trekstaven van dit materiaal die een grote ductiliteit vertoonden bij de normale trekproef in lucht, vertoonden slechts een zeer geringe ductiliteit indien de experimenten werden uitgevoerd in zuivere waterstof van hoge druk. De experimenten demonstreren dat het metaal *tijdens de plastische deformatie* waterstof uit de atmosfeer opneemt. Het ligt op grond hiervan voor de hand te onderstellen dat ook de waterstof van hoge druk die zich in de poriën bevindt, tijdens de plastische deformatie in oplossing kan gaan en zich later weer in scheurkiemen kan afscheiden.

In het volgende beschouwen wij experimenten van verschillende onderzoekers die het hier besprokene illustreren. Er kan echter geen sprake zijn van het geven van een ook maar bij benadering volledig overzicht van de vele onderzoekingen over het bros breken van staal. De literatuur over dit onderwerp is in de laatste twintig jaar tot in het onoverzichtelijke gegroeid, in hoofdzaak naar aanleiding van het optreden van breuken in vele gelaste stalen schepen tijdens en na de tweede wereldoorlog. Deze breuken waren in vele gevallen van zeer ernstige aard, zo ernstig dat verscheidene schepen hierdoor in tweeën braken. Veel opzien baarde b.v. het geval van het tankschip Schenectady, dat in 1943, toen het rustig aan de kade te Portland (Oregon) lag, plotseling in tweeën brak met een knal die enkele kilometers ver te horen was. Het is overigens niet bekend of waterstof in dit speciale geval een rol gespeeld heeft, doch ondenkbaar is het zeker niet.

[14]) W. Hofmann en W. Rauls, Arch. Eisenhüttenw. **32**, 169, 1961; W. Hofmann, W. Rauls en J. Vogt, Acta metallurgica **10**, 688, 1962 (no 7).

Brosheid, zich manifesterend tijdens de beproeving

Bijzonder interessant zijn de volgende experimenten over de invloed van de deformatiesnelheid en van de temperatuur op de ductiliteit van waterstofhoudend staal [15]). Staven van een bepaalde technische staalsoort („spheroidized SAE 1020 steel") werden in 4% H_2SO_4 gedurende een uur elektrolytisch met waterstof beladen. Het waterstofgehalte was na deze belading ca. 10 cm³ per 100 gram metaal, welke hoeveelheid echter niet homogeen over de gehele doorsnede van de staaf verdeeld was. *Fig. 8* geeft de ductiliteit bij kamer-

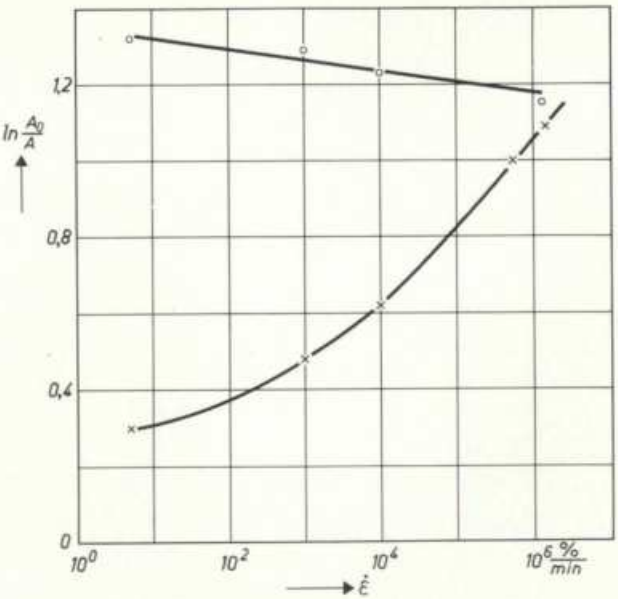


Fig. 8. De invloed van de deformatiesnelheid $\dot{\varepsilon}$ op de ductiliteit van onbeladen en met waterstof beladen staal (resp. open cirkels en kruisjes). Bij toenemende deformatiesnelheid neemt bij onbeladen staal de ductiliteit af, maar bij beladen staal juist sterk toe. Dit laatste kan men verklaren uit het feit dat bij toenemende deformatiesnelheid de waterstof minder tijd krijgt om naar de scheurkiemen te diffunderen.
Als maat voor de ductiliteit is verticaal uitgezet de ware breukrek $\ln A_0/A$, waarin A_0 de oorspronkelijke en A de uiteindelijke doorsnee van de staaf ter plaatse van de breuk zijn. (Ontleend aan Brown en Baldwin [15]).)

temperatuur als functie van de deformatiesnelheid voor beladen en onbeladen staal. Als maat voor de ductiliteit is de zg. ware breukrek gekozen, welke wordt gegeven door de natuurlijke logaritme van A_0/A, waarin A_0 de oorspronkelijke en A de uiteindelijke doorsnede van de staaf ter plaatse van de breuk zijn. Bij kleine deformatiesnelheden heeft de opgenomen waterstof een duidelijk verbrossend effect. Is de deformatiesnelheid echter voldoend

[15]) J. T. Brown en W. M. Baldwin, Trans. AIME **200**, 298, 1954; Taiji Toh en W. M. Baldwin, Stress corrosion cracking and embrittlement (red. W. D. Robertson), Wiley, New York 1956, blz. 176.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

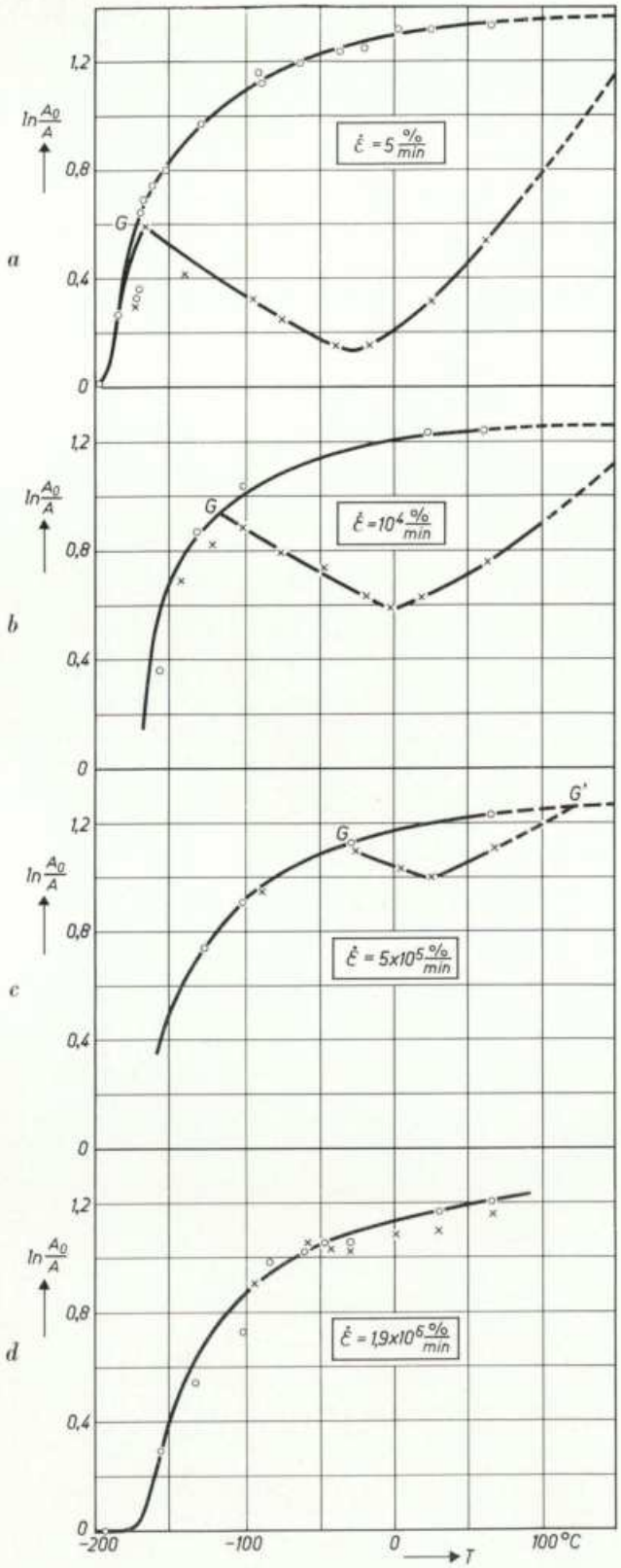


Fig. 9. De ware breukrek ln A_0/A als functie van de temperatuur bij deformatiesnelheden van $5\,\%$/min (*a*), $10^4\,\%$/min (b), $5\times10^5\,\%$/min (*c*) en $1{,}9\times10^6\,\%$/min (*d*). *G* en *G'* geven de temperaturen aan waarbeneden resp. waarboven er geen verschil in ductiliteit is tussen onbeladen (open cirkels) en met waterstof beladen staal (kruisjes). We zien dat bij toenemende deformatiesnelheid de „brosheidszone" die het gevolg is van de werking van waterstof, kleiner wordt. (Ontleend aan Brown en Baldwin [15].)

groot, dan gedraagt het beladen staal zich even ductiel als het onbeladen.

Fig. 9 geeft de ductiliteit van het beladen en onbeladen staal als functie van de temperatuur voor vier verschillende deformatiesnelheden. *Fig. 10a* en *b* geven zowel de invloed van de temperatuur als de deformatiesnelheid op de ductiliteit (in *a* voor onbeladen en in *b* voor beladen staal). Zoals men ziet, is er een gebied in fig. 10*b*, nl. oppervlak *c*, waarin de ductiliteit van het beladen staal — anders dan bij het onbeladen staal — toeneemt bij stijgende deformatiesnelheid en afneemt bij stijgende temperatuur. Op grond van onze voorgaande beschouwingen kunnen wij dit gedrag begrijpen. Links van kromme *i* zijn de temperaturen en daarmee de diffusiesnelheden van waterstof zo klein ten opzichte van de deformatiesnelheden dat zich tijdens de deformatie geen aanzienlijke H_2-drukken in de scheurkiemen kunnen vormen. Rechts van kromme *i*, in vlak *c*, maakt de invloed van waterstof zich des te meer bemerkbaar naarmate de temperatuur hoger en de deformatiesnelheid kleiner is.

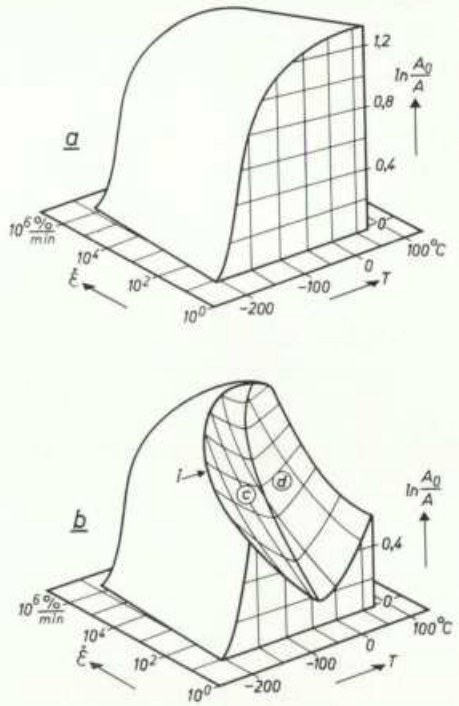


Fig. 10. De ware breukrek ln A_0/A als functie van temperatuur T en deformatiesnelheid $\dot{\varepsilon}$ voor onbeladen staal *a*) en met waterstof beladen staal (*b*). Links van de kromme *i* gedraagt het beladen staal zich als onbeladen staal, hetgeen begrijpelijk is, aangezien in dit gebied de diffusiesnelheden van waterstof klein zijn ten opzichte van de deformatiesnelheden en er zich derhalve tijdens de deformatie geen grote H_2-drukken in de scheurkiemen kunnen vormen. Rechts van de kromme *i*, in vlak *c*, is dit wel het geval en hier zien we de brosheid toenemen bij stijgende temperatuur. In vlak *d* neemt de brosheid bij stijgende temperatuur weer af. Dit laatste is het gevolg van het feit dat de evenwichtsdruk die bij een bepaald waterstofgehalte behoort, sterk afneemt bij stijgende temperatuur. Bovendien verliest het metaal snel zijn waterstof bij deze hoge temperaturen. (Ontleend aan Taiji Toh en Baldwin [15].)

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Volgens de figuren 9 en 10 neemt de verbrossende werking van waterstof bij verder stijgende temperatuur ten slotte weer geleidelijk af. In vlak *d* (fig. 10*b*) neemt de ductiliteit zowel toe bij stijgende deformatiesnelheid als bij stijgende temperatuur. Dit is geheel in overeenstemming met de verwachtingen. In de eerste plaats neemt de bij een bepaald waterstofgehalte behorende evenwichts-H_2-druk (de druk die zich maximaal in de scheurkiemen kan instellen) sterk af bij stijgende temperatuur. In de tweede plaats verliest het metaal bij temperaturen boven 100 °C zijn waterstof zeer snel. Deze effecten hebben tot gevolg dat bij een gegeven deformatiesnelheid slechts een merkbare verbrossing optreedt in een beperkt temperatuurgebied.

In fig. 9 corresponderen de grenstemperaturen van de brosheidszone met de punten *G* en *G'* (het laatste punt, in *c*, is door extrapolatie verkregen). *Fig. 11* geeft deze grenstemperaturen als functie van de deformatiesnelheid (voor twee verschillende waterstofgehalten). Slechts in het gebied gelegen tussen de twee takken van de kromme merkt men de aanwezigheid van de waterstof.

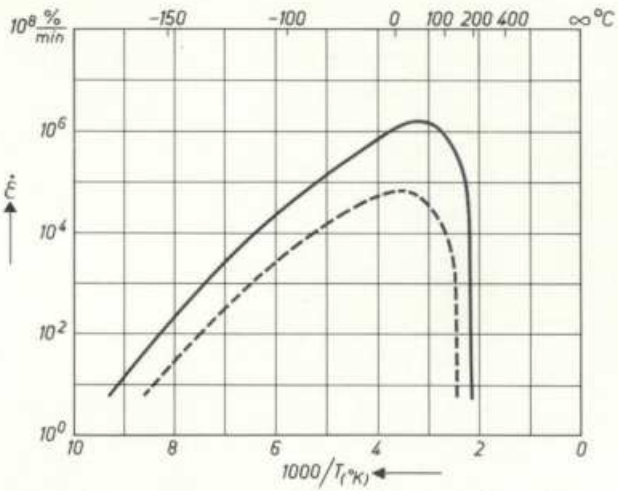


Fig. 11. De grenstemperaturen waarbeneden of waarboven onbeladen en met waterstof beladen staal dezelfde ware breukrek vertonen, als functie van de deformatiesnelheid $\dot{\varepsilon}$. Voor de getrokken lijn is de beladingstijd 1 uur, voor de gestippelde lijn 6 min. De waterstof doet zijn invloed alleen gevoelen in de door de krommen omsloten gebieden. (Ontleend aan Taiji Toh en Baldwin [15]).)

Vertraagde breukvorming

Zeer berucht zijn breuken die kunnen optreden in bepaalde staalsoorten met grote treksterkte (b.v. AISI 4340 en H11), zoals gebruikt worden in de vliegtuigbouw. Om deze metalen tegen corrosie te beschermen, werden zij aanvankelijk elektrolytisch met een laag cadmium bedekt. De waterstof die tijdens deze bedekking door het metaal werd opgenomen, gaf in vele gevallen aanleiding tot het ontstaan van breuken indien het metaal onderworpen was aan uitwendige of inwendige spanningen. Karakteristiek voor dit soort breuken is in de eerste plaats dat zij kunnen optreden onder invloed van een statische belasting die ver beneden de vloeigrens ligt, en in de tweede plaats dat aan het breken vaak een lange wachtperiode voorafgaat. De breuken kunnen worden voorkomen door ervoor te zorgen dat het metaal geen waterstof kan opnemen, b.v. door de cadmiumlaag door verdamping in vacuüm aan te brengen.

Het ligt voor de hand te onderstellen dat onder invloed van de belasting geringe dislocatiebewegingen plaatsvinden, waardoor scheurkiemen in de zin van het voorgaande ontstaan. Is waterstof aanwezig, dan kan zich in deze scheurkiemen weer moleculaire waterstof van grote druk vormen, waardoor zij tot echte scheuren kunnen uitgroeien.

Bijzonder belangwekkend zijn in verband hiermee de volgende experimenten, waarbij de elektrische weerstand werd gemeten van elektrolytisch met waterstof beladen, gekerfde staven van staal (AISI 4340) die onderworpen waren aan een constante belasting [16]). *Fig. 12* geeft de resultaten van de metingen (toeneming van de weerstand als functie van de tijd) voor een temperatuur van —18 °C en een trekspanning van 127 kg/mm². Door het aanbrengen van de belasting stijgt de weerstand met een be-

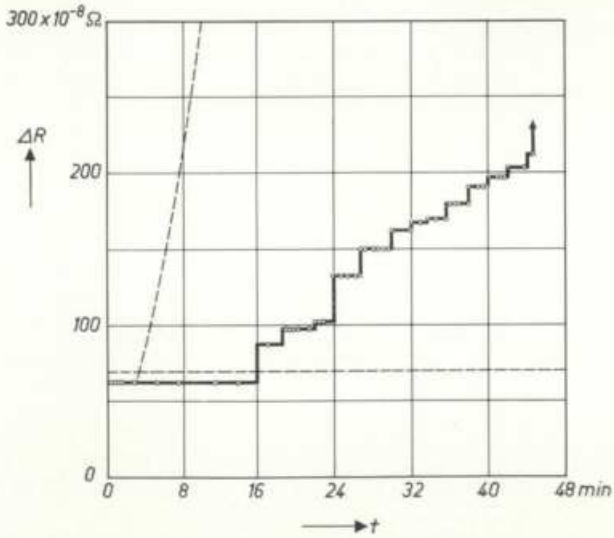


Fig. 12. De weerstandstoeneming ΔR van gekerfde stalen staven (AISI 4340) na elektrolytische belading met waterstof, als functie van de tijd *t*, bij constante belasting (127 kg/mm²) en een temperatuur van —18 °C. Na een incubatietijd van 16 min neemt de weerstand plotseling toe, vermoedelijk als gevolg van het ontstaan van een kleine scheur, waarna de weerstand weer enige tijd constant blijft. Het verschijnsel herhaalt zich verscheidene malen voordat de staaf volledig breekt (bij de pijl). In deze figuur is tevens gestippeld weergegeven een gedeelte van de curven uit fig. 13 en 14. (De drie figuren 12, 13 en 14 zijn ontleend aan Steigerwald, Schaller en Troiano [16]).)

[16]) E. A. Steigerwald, F. W. Schaller en A. R. Troiano, Trans. AIME **215**, 1048, 1959.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

paald bedrag en blijft daarna gedurende enige tijd constant. Na deze incubatietijd treedt een plotselinge stijging op, gevolgd door een korte periode van constante weerstand. Dit verschijnsel herhaalt zich vele malen. Aangenomen kan worden dat elke plotselinge stijging van de weerstand veroorzaakt wordt door het uitgroeien van een scheurkiem tot een echte scheur van geringe afmetingen.

Bij hogere temperatuur (27 °C) constateert men het optreden van een kortere incubatietijd, gevolgd door een periode van continue scheurgroei (*fig. 13*).

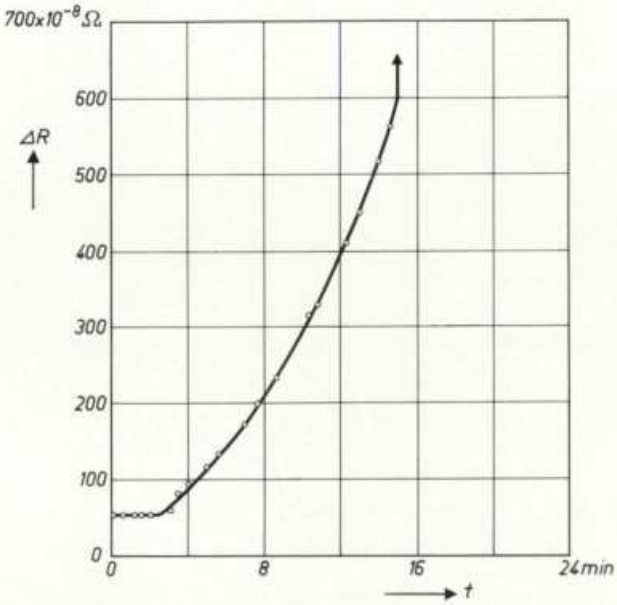


Fig. 13. Dezelfde proef als in fig. 12, bij hogere temperatuur, nl. 27 °C. De incubatietijd is nu veel korter (ca. 3 min) en daarna volgt een continue scheurgroei.

Blijkbaar zijn in dit geval de discontinuïteiten onmeetbaar klein geworden. Bij lagere temperatuur (—46 °C) daarentegen constateert men het optreden van een langere incubatietijd, gevolgd door een plotselinge volledige breuk van de staaf (*fig. 14*) — de eerstgevormde scheur plant zich ineens door de gehele staaf voort.

Wij willen hiermee volstaan, doch niet alvorens te vermelden dat er nog vele andere gevallen van breukvorming bestaan die het gevolg zijn van de

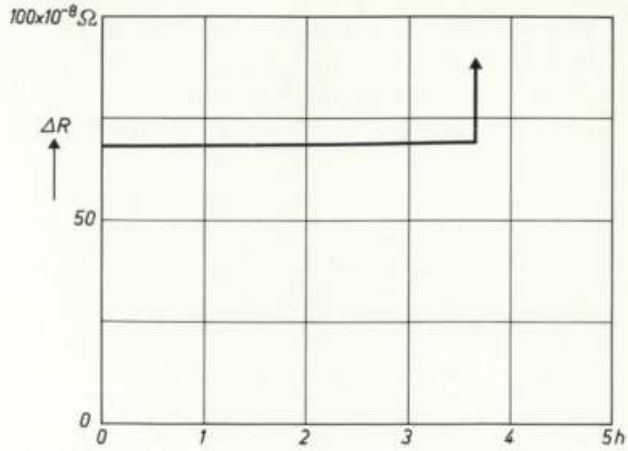


Fig. 14. Dezelfde proef als in fig. 12, bij lagere temperatuur, nl. —46 °C. De incubatietijd is zeer veel langer, ca. 3,5 uur, gevolgd door een plotselinge totale breuk van de staaf.

aanwezigheid van waterstof in staal — wij noemen van deze slechts de beruchte „vlokken" en „visogen" [17]). Een van de redenen waarom wij in dit kader niet uitvoerig hierop ingaan, is dat ons inzicht in deze verschijnselen tot dusver nog te beperkt is.

[17]) Een uitvoerig overzicht vindt men in E. Houdremont, Handbuch der Sonderstahlkunde, Springer, Berlijn 1956, blz. 1345-1390. Voor een onderzoek op dit gebied, verricht in dit laboratorium, zie P. C. van der Willigen, Schweißen und Schneiden **9**, 517, 1957.

Samenvatting. Besproken wordt de weerstandstoeneming van zuiver ijzerdraad als gevolg van elektrolytische belading met waterstof. De weerstand neemt bij zachtgegloeid draad meer toe dan bij koudgedeformeerd. Dit verschil wordt voornamelijk verklaard uit optredende scheurvorming langs kristalgrenzen, waarmee dimensieveranderingen en plastische deformatie gepaard gaan. Mede op grond van dit onderzoek wordt geconcludeerd dat de invloed van waterstof op de ductiliteit van ijzer en staal in hoofdzaak het gevolg is van de vorming van moleculaire waterstof van hoge druk in scheurkiemen. Hiermee hangt samen dat de kans op bros breken van waterstofhoudend staal groter is naarmate (binnen zekere grenzen) de vervormingssnelheid kleiner en de temperatuur hoger is: de H-atomen moeten nl. de gelegenheid hebben de scheurkiemen door diffusie te bereiken. Er wordt behalve aan brosse breuken die tijdens de beproeving optreden, ook aandacht gegeven aan de in de praktijk zeer gevreesde vertraagde breuken.

RECTIFICATIE

In het artikel „Onderzoek van het magneetveld van een isochroon cyclotron", Philips techn. T. **24**, 1962 (no. 4/5), leze men op blz. 108 de vergelijking (5) als volgt: $(f_r/f)^2 = 1 + k$. In de daarop volgende zin vervange men $k < 1$ door $k > -1$.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!